

Über die elektrische Polarisation des an reinen Metalloberflächen sorbierten Wasserstoffs und ihren Einfluß auf die Wasserstoffrekombination.

Von der Technischen Hochschule zu Breslau
zur Erlangung der Würde eines Doktor-Ingenieurs
genehmigte

D i s s e r t a t i o n

Vorgelegt von
Dipl.-Ing. Johannes Csesch
aus Breslau

Referent:
Prof. Dr rer. techn. R. Suhrmann

Korreferent:
Privat-Dozent Dr. phil. C. Kröger

Tag der mündlichen Prüfung: 9. Juni 1934

1 9 3 4

*32043

Inhaltsangabe.

I. Problemstellung	1
II. Die Untersuchungsmethode:	
1. Das Prinzip der Methode	3
2. Die Versuchsanordnung	8
3. Die Ermittlung der Versuchsergebnisse	
a) Die Bestimmung des Austrittspotentials	12
b) Die Aktivitätsbestimmung	22
III. Die Ergebnisse der Untersuchung und ihre Deutung:	
1. Durchführung der Versuche	28
2. Die Ergebnisse an Pt, Ag und Al	
a) Lichtelektrische Versuche	30
b) Aktivitätsbestimmungen	37
3. Ergebnisse an Thallium	41
4. Diskussion der Ergebnisse	45
IV. Zusammenfassung	53
Literaturübersicht	55



(Erscheint auch in der Zeitschrift für physikalische Chemie.)

I. Problemstellung.

Gelangen polarisierbare Molekeln in das inhomogene elektrische Kraftfeld einer Phasengrenzfläche, so werden sie nach Anschauung der Dipoltheorie der Adsorption¹⁾ je nach deren Beschaffenheit mehr oder weniger stark polarisiert und an der Grenzfläche adsorbiert. Besonders ausgeprägt sind derartige Oberflächenfelder, z. B. bei den Kristallgittern heteropolarer Verbindungen und es ist neuerdings²⁾ gelungen, die Polarisation adsorbierter Molekeln an diesen auch direkt optisch nachzuweisen. Ganz ähnliche Felder, deren Stärke von dem Austrittspotential des betreffenden Metalles abhängt, treten indessen auch an der Oberfläche metallischer Leiter auf. Gelangen daher Atome geringer Ionisierungsspannung bzw. Elektronenaffinität auf die Oberfläche eines Metalles hohen Austrittspotentials, so werden sie an dieser ganz ebenso polarisiert, wie an Salzsichten³⁾, d. h. die Elektronenanordnung wird aus ihrer natürlichen Gleichgewichtslage verschoben, wie dies ja auch durch äußere elektrische Kraftfelder erreicht werden kann (induziertes Dipolmoment), eine

¹⁾ Hückel: Adsorption u. Kapillarkondensation, Akademische Verlagsgesellschaft, Leipzig 1928, S. 85 ff.

Debye: Handbuch der Radiologie (Marx), Bd. VI (1925) S. 597.

²⁾ de Boer u. Custers: Z. f. physikal. Chem., B. 21 (1933) 208.

de Boer u. Teves: Z. f. Physik 65 (1930) 489.

de Boer: Z. f. physikal. Chem. B. 16 (1932) 397.

de Boer: Chemisch Weekblad 29 (1932) Nr. 3.

de Boer u. Custers: Z. f. physikal. Chem. B. 25 (1934) 238.

Chilton u. Rabinowitsch: Z. f. physikal. Chem., B. 19 (1932) 107.

Beutel u. Kutzelnigg: Monatsh. f. Chem. 63 (1933) 99.

³⁾ Handb. d. Experimentalphysik (Wien-Harms), Bd. 13, II, Teil, S. 160.

Langmuir u. Taylor: Phys. Rev. 44 (1933) 423.

Erscheinung, welche Suhrmann⁴⁾ für die „Aktivierung“ adsorbierter Molekeln bei der heterogenen Katalyse verantwortlich macht.

Da nun sowohl aus Versuchen Suhrmanns⁵⁾ wie auch aus denen anderer Autoren⁶⁾ hervorgeht, daß insbesondere an Metalloberflächen sorbierte Wasserstoffatome sehr erheblich polarisiert sein können, andererseits die Rekombination des atomaren Wasserstoffs durch Metalle ausgezeichnet katalysiert wird, so war es wünschenswert, die erwähnte Anschauung an dieser besonders einfachen und übersichtlichen Reaktion einer experimentellen Prüfung zu unterziehen.

Dies ist in folgender Weise möglich. Nach der bekannten Einstein'schen Gleichung ist das Austrittspotential ψ , welches ein Elektron beim Verlassen eines Metalles zu überwinden hat, mit der langwelligen Grenze ν_0 der lichtelektrischen Erregbarkeit durch die Beziehung verknüpft

$$\psi = h \cdot \nu_0 / e_0 \quad 1.$$

wo h die Planck'sche Konstante, und e_0 die Elementarladung bedeutet. ψ stellt direkt ein Maß für die Stärke des Oberflächenfeldes dar.

Die Polarisation der adsorbierten Molekeln sollte nun umso größer sein, je mehr der Einfluß des Oberflächenfeldes den des Molekelfeldes überwiegt. Hierdurch tritt eine mehr oder weniger starke Elektronenverschiebung nach der Unterlage hin ein, welche eine Erniedrigung des Austrittspotentials zur Folge hat. Ueberwiegt dagegen das Molekelfeld, so erfolgt die Elektronenverschiebung in umgekehrter Richtung und das Austrittspotential wird erhöht⁷⁾. Die Erniedrigung

⁴⁾ Suhrmann: Z. f. anorg. Chem., 203 (1931) 235.

Suhrmann: Z. f. Elektrochemie, 35 (1929) 681.

⁵⁾ Suhrmann: Physikal. Zeitschrift, 30 (1929) 939. (s. auch 4).

⁶⁾ Kobosew u. Anochin: Z. f. physikal. Chem., B. 13 (1931) 18.

Wolfenden: Proc. Roy. Soc. A. 110 (1926) 464.

Taylor u. Kistiakowsky: Z. f. physikal. Chem., 125 (1927) 341.

⁷⁾ Becker: Phys. Rev. 28 (1926) 341; 29 (1927) 364.

Langmuir u. Kingdon: Proc. Roy. Soc. A. 107 (1925) 61.

des Austrittspotentials, bzw. seine Erhöhung sollte also ein Maß für den jeweiligen Polarisationszustand sein. Andererseits wird man erwarten, daß mit wachsender Deformation der adsorbierten Molekeln im Sinne einer Erniedrigung der Austrittsarbeit auch die Rekombinationsgeschwindigkeit zunimmt, was sich durch Bestimmung der sekundlichen Wärmeentwicklung bei der Rekombination an verschiedenen Metallen prüfen läßt. Nun sind zwar von Bonhoeffer ⁸⁾ Aktivitätsbestimmungen an verschiedenen Metallen durchgeführt worden, doch können dieselben zum Vergleich mit bekannten Austrittsarbeiten nicht herangezogen werden, da sowohl das Austrittspotential ⁹⁾, wie die katalytische Aktivität sehr stark von der speziellen Oberflächenbeschaffenheit abhängt. Die Reinheit und Definiertheit der in beiden Fällen verwendeten Oberflächen reicht daher für den hier verfolgten Zweck nicht aus. Aus diesem Grunde ist es für eine Prüfung der obigen Anschauung unbedingt erforderlich, direkt vergleichende Bestimmungen der Austrittsarbeit und der Aktivität an möglichst identischen „reinen“ Oberflächen vorzunehmen, welches Ziel deshalb in der vorliegenden Untersuchung angestrebt wird.

II. Die Untersuchungsmethode.

1. Das Prinzip der Methode.

Zur Prüfung der oben diskutierten Auffassung vom Aktivierungsvorgang ist also zweierlei erforderlich, einmal die Bestimmung des Austrittspotentials an Oberflächen von möglichst gut definierter Beschaffenheit und zweitens die Bestimmung der katalytischen Aktivität ebenderselben Oberfläche für die Rekombination des atomaren Wasserstoffs, wobei darauf zu achten ist, daß während der Aktivitätsbestim-

⁸⁾ Bonhoeffer: Z. f. physikal. Chem., 113 (1924) 199.

Bonhoeffer: Ergebnisse der exakten Naturwissenschaften, 6 (1927) 201.

⁹⁾ Vergl. z. B. die Zusammenstellung in Simon-Suhrmann: Lichtelektrische Zellen und ihre Anwendung, Verlag J. Springer, Berlin 1932.

mung außer der unvermeidlichen Einwirkung des atomaren Wasserstoffs keine Aenderung der vorgegebenen Oberflächenbeschaffenheit statthat.

Zur Bestimmung des Austrittspotentials eignen sich folgende Verfahren:

1. Die direkte Aufnahme der spektralen Empfindlichkeitsverteilung (im folgenden „Empfindlichkeitskurve“ genannt) und Extrapolation auf den Elektronenstrom Null ¹⁰⁾).
2. Die Ermittlung des Austrittspotentials mit Hilfe der Einstein'schen Geraden ¹⁰⁾).
3. Die Bestimmung der Austrittsarbeit aus der Neigung der lichtelektrischen Geraden ¹¹⁾).
4. Die Ermittlung des Austrittspotentials aus der gemessenen Empfindlichkeitskurve nach der Methode von Fowler ¹²⁾).

Hierzu ist zu bemerken, daß aus den oft erörterten Gründen (s. z. B. 11) eine willkürfreie Extrapolation der gemessenen Verteilungskurve nicht möglich ist. Die Ermittlung des Austrittspotentials mit Hilfe der Einstein'schen Geraden erfordert die Bestimmung des Kontaktpotentials, welche mit gewissen Schwierigkeiten verknüpft und direkt aus der Stromspannungskurve nur bei kugelsymmetrischer Anordnung mit kleiner mittlerer Sendekugel zu entnehmen ist ¹³⁾. Das dritte Verfahren arbeitet entweder mit unzerlegtem Licht und erfordert dann die Ermittlung der Temperatur der Lichtquelle. Es ist in diesem Falle nur verwendbar, wenn ν_0 im sichtbaren oder doch an der Grenze des sichtbaren Gebietes liegt, weil die Intensität der schwarzen bzw. grauen Strahlung im Ultraviolett zu klein ist. Oder aber man zieht es vor, den etwas umständlicheren Weg über die Planck'sche Strahlungsformel einzuschlagen, in welchem Falle die Aufnahme

¹⁰⁾ Gudden: Lichtelektrische Erscheinungen. J. Springer, Berlin 1928, S. 26 bzw. 36.

¹¹⁾ Suhrmann: Z. f. Physik, 33 (1925) 63.

¹²⁾ Fowler: Phys. Rev. 38 (1931) 45.

¹³⁾ Lukirsky u. Prilezaev: Z. f. Physik, 49 (1928) 236.

der spektralen Verteilung genügt⁴¹⁾. Was endlich das vierte Verfahren anbetrifft, so gestattet die neuerdings von Fowler abgeleitete Formel eine Ermittlung der langwelligen Grenze mit recht guter Genauigkeit. Da dieses Verfahren Bequemlichkeit, Genauigkeit und Unabhängigkeit von der Lage der langwelligen Grenze vereinigt, so wurde dieser letztere Weg eingeschlagen. Zudem hat die Ermittlung der spektralen Verteilung, welche hierzu notwendig ist, noch den besonderen Vorzug großer Anschaulichkeit und gestattet daher ein anormales Verhalten der gemessenen Schichten am schnellsten festzustellen und am ehesten zu deuten.

Der Forderung einer wohldefinierten Oberflächenbeschaffenheit suchte ich dadurch Rechnung zu tragen, daß ich die untersuchten Metalle auf eine Platinkalotte als Unterlage im Hochvakuum aufdampfte. Nur bei den Platinmessungen wurde die Kalotte selbst untersucht, naturgemäß nach vorheriger gründlichster Reinigung und Ausglühen in der Wasserstofflampe, was indessen das Aufdampfen im Hochvakuum selbstverständlich nicht zu ersetzen vermag, so daß die Platinoberfläche im frischen Zustand nicht als ganz „rein“ in unserem Sinne bezeichnet werden kann. (Für die Aktivitätsbestimmung ist jedoch der Gasgehalt belanglos.)

Da die Aktivitätsbestimmung an derselben Schicht erfolgte, an welcher vorher das Austrittspotential bestimmt worden war, ohne daß die Schicht zwischendurch mit anderen Gasen als Wasserstoff in Berührung kam, und da ferner die Rekombinationsreaktion des Wasserstoffs bereits bei Zimmertemperatur vor sich geht, wodurch eine erhebliche Erwärmung des Katalysators und damit ein Platzwechsel in der Schicht vermieden werden konnte, so dürfte eine unbeachtliche Veränderung der Oberfläche soweit als überhaupt möglich vermieden worden sein.

Bei der Bestimmung der katalytischen Aktivität erhebt sich als erste Frage die nach einer physikalisch brauchbaren Definition dieser Größe. Die einfachste und vielleicht auch zweckmäßigste dürfte wohl die sein, das Verhältnis der Geschwindigkeitskonstanten k_1 / k_0 der Reaktionen mit und ohne

Katalysator, das ja ein Maß für die Reaktionsbeschleunigung durch denselben darstellt, als seine Aktivität zu definieren, in ähnlicher Weise, wie dies Bonhoeffer bei seinen Messungen im ruhenden System¹⁴⁾ getan hat, welcher die Halbwertszeit als Maß für die Aktivität benutzt. Indessen wird die Brauchbarkeit dieser Definition dadurch eingeschränkt, daß durch den Katalysator Reaktionsmechanismus und Reaktionsordnung meist verändert werden. Da es indessen oft nur auf das Aktivitätsverhältnis a_1/a_2 der untersuchten Katalysatoren gegenüber derselben Reaktion ankommt, so läßt sich gleichwohl diese Definition in vielen Fällen verwenden, falls nur die Reaktionsordnung der katalysierten Reaktionen unter sich die gleiche ist. Es ist dann $dn_1/dt : dn_2/dt = k_1 : k_2$, wenn mit dn_1/dt und dn_2/dt die Reaktionsgeschwindigkeiten ein und derselben Reaktion im heterogenen System unter denselben Bedingungen aber an verschiedenen Katalysatoren bezeichnet werden, was offenbar besonders bequem, aber nicht ohne weiteres mit dem häufig benutzten Verhältnis des in gleichen Zeiten getätigten Umsatzes identisch ist. Um in unserem Falle das gesuchte Verhältnis $k_2 : k_1$ bestimmen zu können, müssen wir zunächst die vorliegende Reaktionsordnung kennen. Für die homogene Gasreaktion kann zwar diese Frage als ziemlich geklärt gelten. Schon Bonhoeffer nimmt auf Grund seiner Ergebnisse an⁸⁾, daß die Gasreaktion dritter Ordnung sei und sein Befund wurde durch spätere Untersuchungen mehrfach bestätigt¹⁵⁾. Weniger sicher liegen indessen die Verhältnisse bezüglich der Reaktion an festen Grenzflächen. Hier nimmt Senftleben, welcher im ruhenden System arbeitet, erste Ordnung an und seine Ergebnisse¹⁵⁾ scheinen diese Annahme zu bestätigen. Ist diese richtig, und die Wahrscheinlichkeit hierfür ist wegen der starken Adsorption des atomaren Wasserstoffs ziemlich groß, so findet demnach die Konzentrationsabnahme gemäß

¹⁴⁾ Bonhoeffer: Z. f. physikal. Chemie, B. 21 (1933) 225.

¹⁵⁾ Steiner: Z. f. physikal. Chem., B. 15 (1932), 249.

Senftleben u. Riechemeier: Ann. d. Physik, 6 (1930) 105.

der Gleichung statt $n = n_0 \cdot e^{-kt}$

wobei n die augenblickliche, n_0 die Anfangskonzentration des atomaren Wasserstoffs, t die Zeit und k die Geschwindigkeitskonstante bedeuten. Ist demnach τ die Zeit, während welcher das Gas mit dem Katalysator in Berührung sich befindet, und bezeichnen wir mit $\dot{N}$ die Strömungsgeschwindigkeit in Mol/sec. und mit α in üblicher Weise den Dissoziationsgrad des Gases, so wird, wenn noch W die Rekombinationswärme pro Mol bedeutet, die sekundlich am Katalysator entwickelte Wärmemenge

$$\dot{q} = W \cdot \dot{N} \cdot \alpha \cdot (1 - e^{-k\tau}) \quad 2.$$

Der Klammerausdruck ist bei konstantem τ offenbar ein Maß für die Aktivität und wächst mit steigender Aktivität, d. h. steigendem k . Bezeichnen wir ihn mit a^* , so wird offenbar

$$\dot{q}_1/\dot{q}_2 = a^*_1/a^*_2 \quad 3.$$

falls die Versuchsbedingungen ($\dot{N}$, α , τ) konstant gehalten werden. Will man das Verhältnis k_1/k_2 kennen, so genügt es nicht mehr, die $\dot{q}$ -Werte zu ermitteln, sondern man muß dann auch $\dot{N}$ und α bestimmen, um auch die Absolutwerte der a^* zu erhalten. Dann ergibt sich

$$a_1/a_2 = k_1/k_2 = \frac{\ln(1 - a^*_1)}{\ln(1 - a^*_2)} \quad 4.$$

womit a_1/a_2 selbst dann bekannt ist. Die Größe $\dot{N}$ ließ sich bei meinen Versuchen aus der Druckzunahme in der Apparatur während einer gemessenen Zeit zu $7,8 \cdot 10^{-5}$ Mol/min. bestimmen. Der Fehler dürfte 1 % kaum übersteigen. Die Größe α kann gegebenenfalls nach der Methode von Wrede¹⁶⁾ oder von Bischofsky und Copeland¹⁷⁾ ermittelt werden. Ist indessen die gemessene Reaktionsgeschwindigkeit, in welche ja noch Diffusions-, Strömungsvorgänge usw. eingehen, nicht sehr groß, so wird es möglich sein, durch Verkleinerung von τ zu erreichen, daß das Produkt $k \cdot \tau < 1$

¹⁶⁾ Wrede: Z. f. Instrumentenkunde, 48 (1928) 201.

¹⁷⁾ Bischofsky u. Copeland: Journ. Am. Chem. Soc. 50 (1928) I, 1315.

wird. In diesem Falle konvergiert die für die e-Potenz einzusetzende Reihe, und wenn sie dies rasch genug tut, so wird es erlaubt sein, sie nach dem in k linearen Gliede abbrechen. Man erhält dann $\alpha^* \simeq k \tau$ also

$$q \simeq W \cdot N \cdot \alpha \cdot k \cdot \tau. \quad 5.$$

(Es ist dies so zu verstehen: Bei sehr kurzer Berührungszeit ist infolge der unvollständigen Durchmischung nicht mehr die mittlere Konzentration des betrachteten Volumens für die jeweilige Reaktionsgeschwindigkeit maßgebend, sondern eine größere. Hierdurch wird die Reaktionsordnung herabgedrückt, so daß sie in Wirklichkeit zwischen 0 und 1 liegen muß. Die Darstellung, als bliebe man im linearen Teil der e-Kurve, wo $(1 - e^{-k\tau}) \simeq k\tau$ gilt, ist, obwohl sie im Effekt auf das Gleiche hinausläuft, eigentlich ungenau, da in Wirklichkeit ein durchaus endlicher Umsatz stattfindet.)

In diesem Falle wird also

$$q_1 / q_2 = a^*_1 / a^*_2 = a_1 / a_2 \quad 6.$$

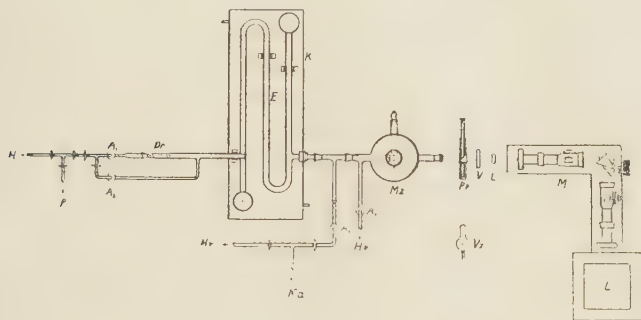
Obwohl die Berührungszeit τ bei der von mir benutzten Apparatur so kurz wie nur möglich gehalten war und obwohl von anderen Autoren bisher anscheinend stets (s. z. B. 8) die entwickelte Wärmemenge der Aktivität des Katalysators proportional gesetzt wurde (vergl. auch 18), so soll doch in der vorliegenden Arbeit die Bezeichnung a^* in dem obigen Sinne beibehalten werden, da über die Größe des Produktes $k \cdot \tau$ schwerlich eine sichere Aussage gemacht werden kann. Doch dürfte sich das Verhältnis der gemessenen Werte a^* von dem der gesuchten Aktivitäten a nicht allzu sehr unterscheiden.

2. Die Versuchsanordnung.

Die Versuchsanordnung wurde der von Bonhoeffer¹⁶⁾, teilweise auch der von Bischofsky und Copeland¹⁷⁾ benutzten nachgebildet. Der elektrolytisch aus reiner 30 %iger Natronlauge an Nickelelektroden entwickelte Wasserstoff strömt an der mit H_2 bezeichneten Stelle (s. Figur 1) in die Apparatur

¹⁶⁾ Pietsch u. Seufferling: Z. f. Elektrochemie, 37 (1931) 655.

ein und geht zunächst durch eine Ausfrieretasche A_1 , von welcher Wasserdampf und andere etwaige Verunreinigungen, besonders von den Hähnen herrührende Fettdämpfe, zurückgehalten werden.



Figur 1.

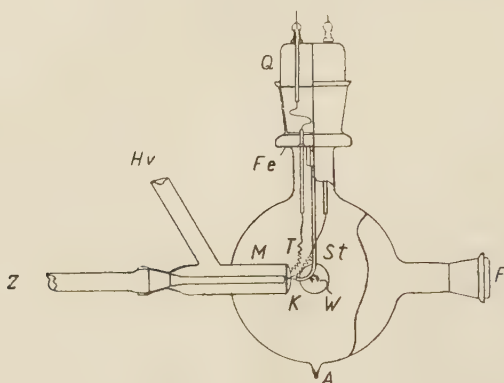
Mittel der Drosseldrüse Dr wird hierauf der Gasdruck von einer Atmosphäre bis auf ca. 0,2 mm Hg herabgesetzt, worauf der Wasserstoff in das Wood'sche Rohr E eintritt, in welchem durch elektrische Entladung der atomare Wasserstoff erzeugt wird. Die erforderliche Spannung von etwa 2500 Volt liefert ein mit Wechselstrommaschine betriebener Transformator. Durch eine Zweigleitung P kann der vor der Drosseldüse liegende Teil der Apparatur auf Wasserstrahlvakuum, durch eine über die Ausfrieretasche A_2 führende Zweigleitung auf Hochvakuum evakuiert werden.

Aus dem Entladungsrohr E , welches während des Betriebes bis auf die Elektroden in dem Kühlkasten K durch strömendes Wasser gekühlt wurde, gelangte der Wasserstoff direkt auf das in der Meßzelle Mz befindliche Kalorimeter, an welchem die mehr oder weniger vollständige Rekombination gemessen wird. Dieses bestand der besseren Reinigung wegen aus Platin und hatte eine Wärmekapazität von ca. 7×10^{-2} cal/C°.

Aus der Meßzelle wird über die Ausfrieretasche A_4 und die mit Hv bezeichnete Leitung der Wasserstoff abgesaugt. Das Pumpenaggregat bestand aus einer dreistufigen Diffusions-

pumpe (2 Diffusionsstufen, 1 Dampfstrahlstufe), welche auf eine Wasserstrahlpumpe als Vorpumpe arbeitete. Die mit Ma bezeichnete Leitung führte zu einem Mc.Leod'schen Manometer, welches gestattete, den Druck sowohl hinter dem Entladungsrohr, wie direkt hinter den Pumpen zu messen. Nach Beendigung der Katalyseversuche konnte die ganze Apparatur auf $3-4 \times 10^{-6}$ mm Hg evakuiert werden, um die lichtelektrischen Messungen vorzunehmen.

Die Konstruktion der Meßzelle ist im einzelnen aus Figur 2 zu ersehen. Durch das Zuführungsrohr Z gelangt



Figur 2.

der Wasserstoff aus dem Entladungsrohr in die Meßzelle und trifft hier auf das Kalorimeter K, das, um günstigere Strömungsverhältnisse zu erhalten, in Form einer Kugelkalotte ausgebildet ist. Seine Erwärmung wird durch das Thermo-
element T angezeigt, dessen Thermokraft mit Kompen-
sationsapparat und Spiegelgalvanometer gemessen wird. Das mehr oder weniger vollständig umgesetzte Gas verläßt durch das Mantelrohr M und die mit Hv bezeichnete Leitung die Meßzelle, das Zuführungsrohr Z außen um-
spülend, um von den Pumpen abgesaugt zu werden. Die Zelle selbst füllt sich schon vor dem Einschalten der Ent-
ladung durch den Spalt zwischen Kalorimeter und Mantel-

rohr mit molekularem Wasserstoff, sodaß die Wasserstoffatome höchstens durch Diffusion durch den sehr schmalen Spalt zwischen Kalotte und Mantelrohr an die Rückseite des Kalorimeters gelangen können, wodurch eine Rekombination an derselben weitgehend vermieden wird. (Das Absaugrohr Hv ist in Fig. 1 um 90° versetzt gezeichnet, um die Figur übersichtlicher zu machen).

Die Kalotte K wird von einem Platindraht getragen, welcher, um möglichst gute Wärmeisolation bei ausreichender Stabilität zu erzielen, in ein langes dünnwandiges Quarzrohr St eingeschmolzen ist. Dieses war oben mittels einer Haltevorrichtung an einem Stück Transformatorenblech Fe befestigt, sodaß das ganze Kalorimeter im Hochvakuum mittels eines kräftigen Magneten von außen gedreht werden konnte. Hierdurch war es möglich, dasselbe, ohne daß die Apparatur geöffnet wurde, für die Aktivitätsbestimmung vor das Einleitungsrohr Z, für die lichtelektrischen Messungen vor das Quarzfenster F und während des Aufdampfens der zu untersuchenden Metallschicht vor das in Figur 2 in der Mitte sichtbare dritte Rohr, welches die Wolframwendel W trägt, zu justieren. Durch ein Mantelrohr, ähnlich dem Rohr M, ist dafür gesorgt, daß beim Aufdampfen kein Metall in das Einleitungsrohr Z gelangt. Die Thermodrähte T aus Kupfer- bzw. Konstantan-Draht von 0,1 mm Durchmesser waren auf der Rückseite des Kalorimeters etwa in der Mitte zwischen Rand und Haltevorrichtung mit Silber angelötet. Durch Quarzröhrchen isoliert, wurden sie durch das Transformatorenblech hindurch geführt und gingen dann durch die Einschmelzungen der beiden auf dem Quarzschliff Q aufsitzenden Glaskappen nach außen. Sie bestanden, um parasitäre Thermokräfte zu vermeiden, bis zur Kaltlötstelle aus dem gleichen Material. Die Quarzisolation des ganzen Kalorimeterteils war der lichtelektrischen Messungen wegen erforderlich und hat sich gut bewährt. Die Versilberung der Zellenkugel stand mit der Platineinschmelzung A in leitender Verbindung und diente als Anode.

Durch das Quarzfenster F gelangt die einfallende monochromatische Strahlung auf das Kalorimeter K , welches gleichzeitig die Kathode darstellt. Als Lichtquelle diente eine Schott'sche Quecksilberkapillarlampe, deren Licht durch den Monochromator M zerlegt wurde (s. Fig. 1) und durch die Quarzlinse L und den Lichtverschluß V auf das Quarzfenster F fiel. Zur Ermittlung der Lichtintensität kann die Strahlung auch mit Hilfe des auf einem Schlitten verschiebbar angebrachten, total-reflektierenden Quarzprismas Pr in die mit Thermosäule und Paschengalvanometer ausgeeichte Vergleichszelle Vz geworfen werden. Die Messung des in der Meß- bzw. Vergleichszelle ausgelösten Elektronenstromes geschah mit dem Fadenelektrometer. Die benutzte Quecksilberkapillarlampe, welche unmittelbar vor den Eintrittsspalt des Monochromators gestellt wurde, gab auch im kurzwelligen Ultraviolett noch hinreichende Intensitäten und verhielt sich in Bezug auf Konstanz befriedigend. Der Monochromator war ein solcher mit einfacher Zerlegung und mit Quarzoptik ausgerüstet. Um kurzwelligeres Streulicht zu vermeiden, wurden bei einem Teil der Messungen Glasfilter von geeigneter Beschaffenheit hinter dem Monochromator in den Strahlengang eingeschaltet, doch waren die Unterschiede für die Bestimmung der langwelligen Grenze belanglos.

3. Die Ermittlung der Versuchsergebnisse.

a) Die Bestimmung des Austrittspotentials.

Ist I_0 die durch den Lichtverschluß hindurchgehende Lichtmenge in cal/sec. und die Durchlässigkeit des Quarzprismas α , so ist die in die Vergleichszelle fallende Intensität $I_0 \cdot \alpha$. Bezeichnen wir weiter mit ϵ_m und ϵ_v die Empfindlichkeit der Meß- bzw. Vergleichszelle mit c_m und c_v die Kapazitäten von Meß- bzw. Vergleichszelle nebst Elektrometer und Zuleitungen und mit m und v die jeweiligen Elektrometerraufladungen in Volt/sec. bei Belichtung der Meß- bzw. Vergleichszelle mit der gleichen Linie, so ist

$$\varepsilon_m = \varepsilon_v \cdot \alpha \frac{m \cdot c_m}{v \cdot c_v} \quad 7.$$

Hier von sind ε_v und α lediglich Funktionen der Wellenlänge. Ich ermittelte ε_v , wie erwähnt, durch Vergleich mit der Thermosäule und zwar, um sicher zu gehen, daß sich die Zelle während meiner Versuche nicht geändert hatte, sowohl vor Beginn wie nach Beendigung derselben. Die erhaltenen Empfindlichkeitskurven waren jedoch praktisch identisch.

Die Durchlässigkeit α des Quarzprismas bestimmte ich mit Hilfe zweier Photozellen, von denen die eine I, die andere I. α mißt. Ist m_1 der Ausschlag der ersten Photozelle, so ist

$$\alpha \cdot \varepsilon_2 / \varepsilon_1 = \frac{c_2 m_2}{c_1 m_1}$$

Vertauscht man hierauf die Photozellen und nimmt die Kurve noch einmal auf, so ist, wenn m_1 die Aufladung der Photozelle 1 bedeutet, welche jetzt I. α mißt

$$\alpha \cdot \varepsilon_1 / \varepsilon_2 = \frac{c_1 m_4}{c_2 m_3}$$

Durch Division ergibt sich

$$\alpha = \sqrt{\frac{m_2 m_4}{m_1 m_3}} \quad 8.$$

Ändert sich die Kapazität beim Vertauschen, d. h. fällt die verschiedene Kapazität der Zuleitungen ins Gewicht, so wird der Ausdruck für α etwas komplizierter, doch fällt immer das Verhältnis $\varepsilon_2 / \varepsilon_1$ heraus, sodaß man die Empfindlichkeitskurven der Zellen nicht zu kennen braucht.

Da ε_v und α beide nur von der Wellenlänge abhängen und bei allen Messungen wieder vorkommen, so faßt man zweckmäßig zusammen und setzt $\varepsilon_v \cdot \alpha = \eta$. Die für ε_v und η erhaltenen Werte sind in der folgenden Tabelle 1 aufgeführt.

Tabelle 1.

λ ($\mu\mu$)	ε (Coul. / cal.)	η (Coul. / cal.)
577	$1,06 \cdot 10^{-5}$	$1,04 \cdot 10^{-5}$
546	1,98	1,95
491,6	6,00	5,89
436	15,6	15,21
405	25,8	25,0
390,2	32,0	30,8
365,5	48,5	46,4
334,2	78,7	74,1
313,2	106	98,5
302,2	126	116,1
296,7	137	126
289,3	155	141
280,3	182	165
276,0	198	178
269,9	219	195
265,5	238	211
257,6	274	238
254,0	291	252
248,2	318	268
239,9	362	293
237,8	374	298
234,5	392	306
230,0	418	312
226,7	441	315
224,0	454	314

Mißt man weiter ein und dieselbe Linie einmal mit der Vergleichszelle direkt und einmal unter Anlegung eines Hilfskondensators und ebenso mit der Meßzelle und bezeichnet sinngemäß die erhaltenen Aufladungen mit v_o , v_m , m_o und m_m so ist, wie eine einfache Rechnung ergibt

$$\frac{c_m}{c_v} = \frac{\frac{v_o}{v_m} - 1}{\frac{m_o}{m_m} - 1} \quad 9.$$

Man braucht also die Kapazität des Vergleichskondensators nicht zu kennen. Da bei meinen Messungen die Empfindlichkeit der Vergleichszelle in der Regel sehr viel größer war.

als die der Meßzelle, so wurde die Vergleichszelle meist mit Hilfskondensator benutzt. Es empfiehlt sich dann, um Rechenarbeit zu sparen, v_m statt v einzuführen. Man erhält so

$$\varepsilon_m = \eta \cdot \kappa \cdot \frac{m}{v_m} \quad 10.$$

wobei

$$\frac{1 - \frac{v_m}{v_0}}{\frac{m_0}{m_m} - 1} = \kappa \quad 11$$

gesetzt ist. κ ändert sich im allgemeinen wenig von Versuch zu Versuch. Bei meinen Messungen hatte es die Größe $7,1-7,2 \times 10^{-2}$.

Als Beispiel für die Ermittlung einer Empfindlichkeitskurve möge die Kurve Nr. 13 vollständig berechnet werden. Tabelle 2 gibt zunächst die direkt gemessenen Werte. Die Zeichen + bzw. — bedeuten mit, bzw. ohne Kondensator gemessen. DA bedeutet Dunkelaufladung. Die Zeiten 1,02 wurden mit einem Kompurverschluß gemessen, welcher bei einer geeigneten Linie mit der Stoppuhr verglichen wurde.

Die Voltwerte der Elektrometer-Skalenteile ergeben sich aus folgender Tabelle 3.

Tabelle 3.
Elektrometerempfindlichkeitskurve.

Skalenteile	Volt
0	0,00
3	0,18
5	0,29
10	0,62
20	1,35
40	2,87
60	4,76
70	5,80
80	7,20

Tabelle 2.

Empfindlichkeitskurve des Silbers.

(Nach der Aktivitätsbestimmung.)

λ ($\mu\mu$)	Vergleichszelle			Meßzelle		
	Skt.	Sek.	Volt/Sek.	Skt.	Sek.	Volt/Sek
313,2	29 +	1,02	2,00	5 —	83,2	$3,85 \cdot 10^{-3}$
	30 +	1,02		DR. — 1 —	105	$6,10 \cdot 10^{-4}$
302,2	80 +	11,2	0,645	20 —	60,2	$2,18 \cdot 10^{-2}$
	80 +	11,1				
296,7	80 +	9,7	0,740	40 —	60,5	$4,75 \cdot 10^{-2}$
		9,8				
289,3	80 +	29,5	0,245	40 —	76,0	$3,78 \cdot 10^{-2}$
		29,5				
280,3	80 +	28,1	0,260	40 —	37,3	$7,70 \cdot 10^{-2}$
		27,5				
276,0	80 +	39,2	0,185	40 —	43,3	$6,66 \cdot 10^{-2}$
269,9	80 +	30,0	0,240	80 —	60,9	0,118
		29,8				
265,5	80 +	8,6	0,835	80 —	15,6	0,460
		8,7				
257,6	19 +	1,02	1,24	80 —	8,5	0,845
	19 +	1,02				
254,0	37 +	1,02	2,62	26 —	1,02	1,80
	37,5 +	1,02		26,5 —	1,02	
248,2	80 +	24,1	0,30	80 —	31,5	0,228
		23,8				
239,9	80 +	57,1	0,127	40 —	29,7	$9,65 \cdot 10^{-2}$
		56,5				
237,8	40 +	20,1	0,145	40 —	23,5	0,122
		19,9				
234,5	40 +	18,0	0,158	40 —	18,9	0,152
		18,3				
230,0	40 +	20,8	0,138	40 —	20,5	0,140
		20,8				
226,7	40 +	23,0	0,124	40 —	19,7	0,146
		23,3				
224,0	40 +	23,4	0,123	40 —	19,0	0,151
		23,1				

χ wurde bei unmittelbar vorangegangenen Messungen zu $7,21 \times 10^{-2}$ bestimmt. Hieraus erhält man nach Formel 10 bereits die spektrale Empfindlichkeitsverteilung der untersuchten Schicht.

Nach der Theorie von Fowler¹²⁾ ist nun der Elektronenstrom J pro absorbiertes Lichtquant als Funktion der Frequenz ν , der Temperatur T und der Austrittsarbeit χ in der Nähe der roten Grenze mit genügender Näherung durch die Beziehung darstellbar

$$\frac{J}{T^2} = A \cdot f\left(\frac{h\nu}{kT} - \frac{\chi}{kT}\right) \quad 12.$$

zu deren Ableitung folgende Voraussetzungen gemacht werden:

1) Die pro absorbiertes Lichtquant emittierte Elektronenzahl ist der Zahl der Elektronen pro Volumeneinheit im Metall proportional, deren um $h\nu$ vergrößerte kinetische Energie hinreicht, um die Potentialschwelle an der Oberfläche zu überwinden.

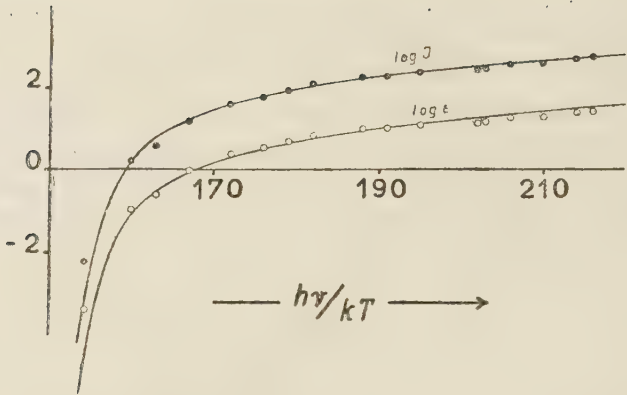
2. Das Elektronengas gehorcht der Fermi-Dirac-Statistik.

Es sei übrigens an dieser Stelle darauf aufmerksam gemacht, daß auf Punkt 1 von Suhrmann bereits im Jahre 1925 hingewiesen worden ist¹¹⁾, welcher auf Grund dieser Annahme die zu erwartende Unschärfe der langwelligen Grenze berechnet und sie in Übereinstimmung findet mit seinen experimentellen Ergebnissen.

Bei der Benutzung der Fowler'schen Formel ist es nicht unwesentlich, daß der emittierte Elektronenstrom auf absorbierte Lichtquanten bezogen wird. Wie nämlich aus der folgenden Figur 3 zu ersehen ist, in welcher einmal $\log \varepsilon$ und einmal

$$\log J = \log (\varepsilon \cdot h\nu) \text{ als Funktion von } \frac{h\nu}{kT}$$

aufgetragen ist, zeigen die $\log \varepsilon$ -Punkte eine geringe aber systematische Abweichung von der theoretischen Kurve und zwar ist die experimentelle Kurve stärker gekrümmt als die theoretische, während diese Abweichung für die $\log J$ -Kurve verschwindet.



Figur 3.

Da sich die Temperatur während der Aufnahme der Empfindlichkeitsverteilungskurven sowieso nicht ändert, so kann man T^2 noch mit in die Konstante nehmen und erhält dann durch Logarithmieren:

$$\lg J = B + \lg f(\mu) = B + \varphi(\mu) \quad 12a.$$

wenn man statt $\frac{h\nu - \chi}{kT}$ noch μ schreibt. Die Funktion $f(\mu)$

hat nun nach Fowler folgende Gestalt. Es ist für $\mu \leq 0$ (unterhalb der roten Grenze)

$$f(\mu) = e^{\mu} - \frac{e^{2\mu}}{2^2} + \frac{e^{3\mu}}{3^2} - \dots + \dots \quad 13.$$

und für $\mu \geq 0$ (oberhalb der roten Grenze)

$$f(\mu) = \frac{\pi^2}{6} + \frac{\mu^2}{2} - \left[e^{-\mu} - \frac{e^{-2\mu}}{2^2} + \frac{e^{-3\mu}}{3^2} - \dots + \dots \right] \quad 14.$$

Wie man sieht, konvergieren die Reihen rasch. Bestimmt man hiernach $f(\mu)$ bzw. $\varphi(\mu)$ als Funktion von μ , so erhält man die Werte der folgenden Tabelle 4.

Tabelle 4.

μ	$i(\mu)$	$\varphi(\mu) = \lg i(\mu)$
-10	0,0000457	-4,340
-6	0,00250	-2,702
-4	0,0183	-1,738
-3	0,0490	-1,310
-2	0,130	-0,886
-1	0,339	-0,470
0	0,821	-0,0860
+1	1,803	+0,256
+2	3,512	+0,546
3	6,093	0,785
4	9,635	0,984
5	14,135	1,150
6	19,64	1,293
7	26,14	1,417
8	33,64	1,527
9	42,14	1,625
10	51,64	1,713
12	73,64	1,867
14	99,64	1,998
16	129,6	2,112
18	163,6	2,214
20	201,6	2,304
25	314,6	2,498
35	614,1	2,788
50	1252	3,098
75	2814	3,449
100	5002	3,699
125	7802	3,892
150	11250	4,051
175	15300	4,184
200	20000	4,301
250	31250	4,495

Die durch Tabelle 4 wiedergegebene Kurve liefert bereits $\log J$ als Funktion von μ bis auf das additive Glied B, d. h. trägt man die experimentell gemessenen Werte von $\log J$ als Funk-

tion von $\mu = \frac{h\nu - \chi}{kT}$ auf, so muß man obige Kurve erhalten,

nur vertikal um den Betrag B verschoben. Nun ist es allerdings nicht möglich, $\log J$ als Funktion von μ aufzutragen, da man

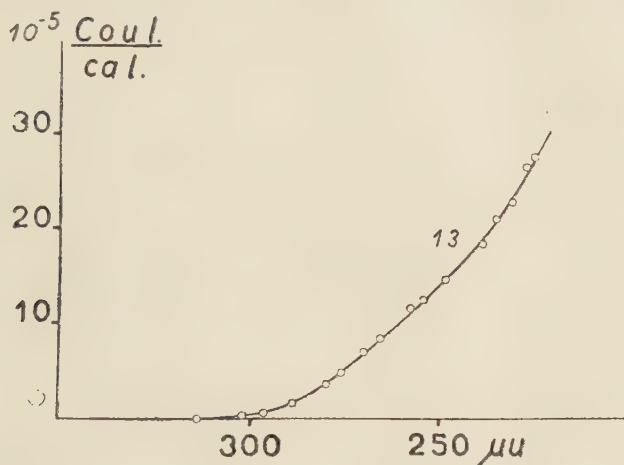
ja χ garnicht kennt. Da aber χ von ν nicht abhängt, so erhält man die obige Kurve auch, wenn man $\log J$ gegen $h\nu/kT$ aufträgt, nur um den Betrag $h\nu_0/kT$ horizontal verschoben. Die gemessene und die theoretische Kurve müssen sich daher durch eine Horizontal- und eine Vertikal-Verschiebung zur Deckung bringen lassen. Die Horizontal-Verschiebung liefert $h\nu_0/kT$ und damit die langwellige Grenze ν_0 und die Austrittsarbeit $\chi = h \cdot \nu_0$. Wie wir später sehen werden, ist die obige Forderung selbst bei nicht ganz reinen Metalloberflächen noch mit recht guter Annäherung erfüllt, sodaß man aus dieser Beziehung ohne weiteres die langwellige Grenze erhalten kann.

In der folgenden Tabelle 5 sind nun die aus den Werten der Tabelle 2 nach Gleichung 10 erhaltenen Werte für die Empfindlichkeit ε der untersuchten Silberschicht eingetragen, ebenso die zu der jeweiligen Wellenlänge gehörigen Werte von $h\nu/kT$ und von $\log J = \log. (\varepsilon \cdot h\nu \cdot 10^{25})$. Der Faktor 10^{25} empfiehlt sich aus praktischen Gründen. Er bedeutet lediglich eine für uns unwesentliche Vertikalverschiebung der Kurve.

Tabelle 5.

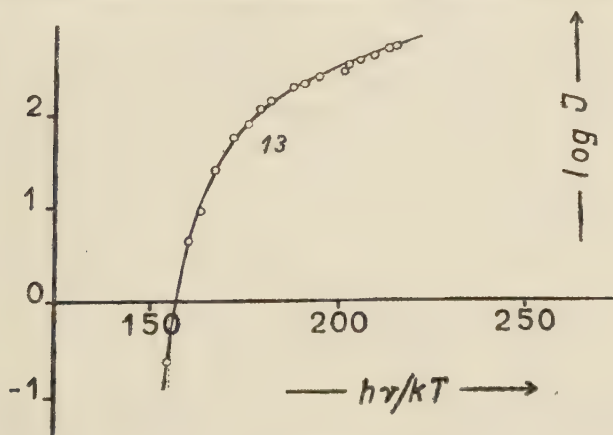
λ ($\mu\mu$)	$h\nu/kT$	ε (Coul. / cal)	$\log J$
313,2	154,4	$0,0157 \cdot 10^{-5}$	- 0,632
302,2	160	0,290	+ 0,651
296,7	163	0,592	0,968
289,3	167	1,60	1,411
280,3	172	3,56	1,771
276,0	176	4,68	1,901
269,9	179	6,99	2,08
265,5	182	8,44	2,17
257,6	188	11,71	2,33
254,0	191	12,48	2,36
248,2	195	14,72	2,44
239,9	202	16,20	2,50
237,8	203	18,40	2,56
234,5	206	21,4	2,63
230,0	210	23,0	2,67
226,7	214	26,9	2,75
224,0	216	28,0	2,76

Für T wurde 295° abs. eingesetzt. Die erhaltenen Werte von ϵ sind in Figur 4 als Funktion der Wellenlänge aufgetragen.



Figur 4.

In Figur 5 stellen die eingezeichneten $\lg J$ -Meßpunkte die Werte der Tabelle 5 als Funktion von $h\nu/kT$ dar. Die durchgelegte Kurve ist die theoretische Kurve nach entsprechender Horizontal- und Vertikalverschiebung. Wie man sieht, schmiegen sich die gemessenen Punkte der theoretischen



Figur 5.

schen Kurve recht gut an und streuen nur wenig um sie herum. Die langwellige Grenze ist (gestrichelt) eingezeichnet.

Aus den Werten der Tabelle 5 und der zugehörigen Kurve ergibt sich, wie man sieht,

$$h \nu_0 / kT = 155$$

woraus folgt:

$$\nu_0 = 0,970 \cdot 10^{15} \text{ Hertz}$$

$$\lambda_0 = 310 \text{ } \mu\mu.$$

$$E = 3,99 \text{ Volt} = 92 \text{ Cal./Mol.}$$

Diese Werte finden sich in Tabelle 8, Vers.Nr. III, 13. In der gleichen Weise wurden die übrigen Werte der Tabellen 7, 8, 9 und 13 erhalten.

b. Die Aktivitätsbestimmung.

Die Bestimmung der relativen Aktivität beruht, wie bereits erörtert, auf der Messung der sekundlichen Wärmeentwicklung durch Rekombination des atomaren Wasserstoffs am Kalorimeter. Da man unter den vorliegenden Verhältnissen gezwungen ist, in strömendem Wasserstoff zu arbeiten, so spielt die sekundliche Wärmeabgabe hier eine viel größere Rolle, als bei den üblichen kalorimetrischen Messungen, bei denen sie lediglich ein Korrektionsglied darstellt. Die Ermittlung dieser Größe bietet indessen gewisse Schwierigkeiten, und so hat man sich im allgemeinen (s. z. B. Fußnote 8 und 18) damit begnügt, lediglich die erreichte Endtemperatur bei konstanten Versuchsbedingungen als Maß für die sekundliche Wärmeentwicklung anzusehen, und auf eine direkte Bestimmung der Wärmeableitung verzichtet. Nun muß allerdings im stationären Zustand die sekundliche Wärmezufuhr gleich der sekundlichen Wärmeableitung sein und man hat demnach diese letztere stillschweigend der jeweiligen Kalorimetertemperatur proportional gesetzt; indessen ist diese Annahme von vornherein durchaus nicht selbstverständlich, hängt vielmehr ganz von den gewählten Versuchsbedingungen ab und kann offenbar wegen der Wärmestrahlung nur für kleine Temperaturdifferenzen gül-

lig sein. Es ist daher nicht überflüssig, den Versuch zu machen, für den hier vorliegenden Fall den Zusammenhang zwischen der sekundlichen Wärmezufuhr $\dot{q}$ und der erreichten Gleichgewichtstemperatur ϑ_m klar zu stellen.

Nach Versuchen von Hecht¹⁹⁾ genügt die Grenzfläche eines in einem verdünnten Gase (Druck wenige mm Hg) sich abkühlenden Körpers mit hinreichender Genauigkeit der äußeren Grenzbedingung der Wärmeleitungstheorie²⁰⁾ (Newton'sches Abkühlungsgesetz), da die Wärmekonvektion hier weitgehend ausgeschaltet ist. Beschränkt man sich weiter auf genügend kleine Temperaturdifferenzen, so kann auch die Wärmestrahlung keine Abweichung hiervon bedingen. Da die Temperatur in der Kalotte infolge der relativ sehr guten Wärmeleitfähigkeit des Platins und der geringen Wärmeableitung durch das Gas als hinreichend konstant angesehen werden kann, so wird man demnach zunächst den etwas summarischen Ansatz versuchen:

$$\dot{q} = c \cdot d \vartheta / dt + h \vartheta \quad 15.$$

wobei $\dot{q}$ die sekundliche Wärmezufuhr, c die Wärmekapazität des Kalorimeters und ϑ seine Temperaturdifferenz gegen den Außenraum bezeichnet. Hieraus folgt für die Erwärmungskurve die einfache Beziehung:

$$\vartheta = \vartheta_m (1 - e^{-ht/c}) \quad 16.$$

welche dem Newton'schen Abkühlungsgesetz vollständig entspricht. ϑ_m bedeutet hierbei die Endtemperatur, welcher das System mit wachsender Zeit zustrebt. Aus Gleichung 15 ergibt sich für $t = \infty$ ($d\vartheta/dt = 0$):

$$\dot{q} = h \cdot \vartheta_m \quad 17.$$

d. h., man darf unter den gemachten Voraussetzungen in

¹⁹⁾ Hecht: Drudes Annalen, 14 (1904) 1008.

²⁰⁾ Vergl. z. B. Kirchhoffs Vorlesungen über mathematische Physik, Bd. II,

sowie Riemann-Weber: Die partiellen Differentialgleichungen der mathematischen Physik,

erster Näherung die erreichte Endtemperatur der sekundlichen Wärmezufuhr proportional setzen.

Man kann nun versuchen, mit Hilfe der Gleichung 16 die Konstante h , d. h. die fragliche Wärmeabgabe des Kalorimeters zu bestimmen. Durch eine kleine Umformung erhält man

$$\ln (\vartheta_m - \vartheta) = -ht/c \quad 18.$$

Trägt man also $\lg (\vartheta_m - \vartheta)$ gegen t auf, so sollte man eine Gerade erhalten, aus deren Neigung mit Hilfe der Wärmekapazität des Kalorimeters, welche etwa durch Wägung bestimmt werden kann, die Konstante h zu ermitteln ist. Indessen zeigte sich sofort, daß die von mir erhaltenen Erwärmungskurven sich durch die obige Gleichung nicht wiedergeben ließen; denn es ergaben sich Kurven, welche erst für größere Werte von t in die geforderten Geraden übergingen und mit recht guter Annäherung durch die kompliziertere Beziehung

$$\vartheta = \vartheta_m (1 - e^{-ht/c}) + B (e^{-ht/c} - e^{-kt}) \quad 19.$$

wiedergegeben werden konnten, in welcher B und k neue Konstanten bedeuten.

Eine derartige Gleichung läßt sich nun erhalten, wenn man die Wärmeableitung berücksichtigt, welche das Kalorimeter durch den Quarzträger erfährt. Setzen wir demnach wieder gleichmäßige Temperatur der Kalotte voraus und nehmen an, das obere Ende ($x = 0$) des Quarzträgers befinde sich auf der konstanten Außentemperatur, vernachlässigen wir endlich die Wärmeabgabe des Quarzträgers an das Gas, so wird für die Temperatur ϑ_L der Kalotte ($x = L$) die Beziehung gelten

$$\dot{q} = c \cdot \frac{\partial \vartheta_L}{\partial t} + F \cdot 1 \cdot \frac{\partial \vartheta_L}{\partial x} + h \cdot \vartheta_L \quad 20.$$

während der Quarzträger der bekannten Differentialgleichung der Wärmeleitung

$$k^2 \cdot \partial^2 \vartheta / \partial x^2 = \partial \vartheta / \partial t \quad 21.$$

genügen muß. Hierbei bedeutet ϑ_L die Temperatur im

Punkte $x = L$ (Kalorimetertemperatur), $-\partial \vartheta_L / \partial x$ das Temperaturgefälle im gleichen Punkte, F den Querschnitt des Quarzträgers, l seine Wärmeleitfähigkeit und k^2 sein Temperaturleitvermögen. Die Grenzbedingungen für Gleichung 21 sind offenbar

räumlich, für jedes t :

$$\begin{array}{ll} 1) & x = 0 \quad \vartheta = 0 \\ 2) & x = L \quad \vartheta = \vartheta_L, \text{ wo } \vartheta_L \text{ durch Gl. 20} \end{array}$$

zeitlich, für jedes x :

$$\begin{array}{ll} 3) & t = 0 \quad \vartheta = 0 \\ 4) & t = \infty \quad \vartheta = A'x + B' \end{array}$$

Wegen der Grenzbedingung 1) wird $B' = 0$, wegen 2) $A' = \vartheta_m / L$. Entwickelt man x in eine trigonometrische Reihe, so erhält man

$$x = -2 \sum_{n=1}^{n=\infty} \frac{\sin nx}{n} \cdot \frac{(-1)^n}{n}$$

deren Periode zu $x = 4L$ gewählt wird. Damit ergibt sich die Lösung von 21, welche gleichzeitig den obigen 4 Grenzbedingungen genügt, zu

$$\vartheta = A'x + 4 \frac{A' \cdot L}{\pi} \cdot \sum_n \sin \frac{\pi nx}{2L} \cdot \frac{(-1)^n}{n} \cdot e^{-\frac{\pi^2 n^2 k^2 t}{4L^2}}$$

und, wenn man dieses in Gleichung 20 einführt, deren Lösung zu

$$\vartheta_L = \vartheta_m \cdot (1 - e^{-\alpha t}) + D \sum_n \frac{C_n}{\alpha - \beta_n} (e^{-\alpha t} - e^{-\beta_n t}) \quad 22.$$

Die auftretenden Konstanten haben hierin folgende Bedeutung

$$\alpha = h/c$$

$$C_n = (-1)^n \cos(\pi \cdot n/2)$$

$$\beta_n = \pi^2 n^2 k^2 / 4 L^2$$

$$D = 2 F l \vartheta_m / L c$$

Gleichung 22 hat bereits die geforderte Form der Gleichung 19. Zur Auswertung entwickeln wir und erhalten näherungsweise, da α klein gegen β ist

$$\sum_n \frac{C_n}{\alpha - \beta_n} \simeq \frac{\pi^2}{12 \beta}$$

wo $\beta = \pi^2 k^2 / L^2$ gesetzt wurde. Bricht man ferner die $e^{-\beta n t}$ -Reihe mit dem zweiten Gliede ab (das erste Glied verschwindet) und setzt den konstanten Faktor auch hier gleich

$K' = \frac{\pi^2 D}{12 \beta}$, da für $t = 0$ ϑ verschwinden muß, so wird

$$\vartheta \simeq \vartheta_m \cdot (1 - e^{-\alpha t}) + K' \cdot (e^{-\alpha t} - e^{-\beta t}) \quad 23.$$

in Übereinstimmung mit 19, was in logarithmischer Form lautet

$$\ln \Theta = \ln \frac{\vartheta_m}{\vartheta_m - \vartheta} \simeq \alpha t - \ln (1 - K + K \cdot e^{(\alpha - \beta) \cdot t}) \quad 24.$$

wo $K = K' / \vartheta_m$ gesetzt ist. Die Übereinstimmung von Gleichung 24 (ausgezogene Kurve) mit dem Experiment (eingezeichnete Meßpunkte) gibt Tabelle 6 und Figur 6. Sie darf wohl als durchaus befriedigend bezeichnet werden. Hieraus ergeben sich die Werte

$$\alpha = 3,36 \cdot 10^{-3} \text{ Sek.}^{-1}$$

$$\beta = 3,34 \cdot 10^{-2} \text{ Sek.}^{-1}$$

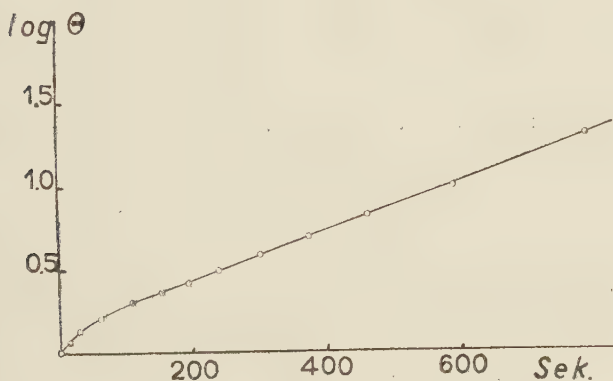
$$K = 0,292.$$

Setzt man weiter die bekannten Werte für k^2 , l und $c = 7,87 \cdot 10^{-2} \text{ cal/Grad cm}$, so ergibt sich

$$F = 1,88 \cdot \text{mm}^2 \text{ und } L = 3,07 \text{ cm.}$$

Tabelle 6.
Erwärmungskurve des Silbers.

t (Sek.)	ϑ	$\vartheta_m - \vartheta$	$\lg. \Theta = \lg. \vartheta_m / (\vartheta_m - \vartheta)$	$\lg. \Theta$ berechnet
0	0	4,77	0,000	0,000
14,5	0,64	4,13	0,063	0,068
15,0	—	—	—	0,0709
30,0	—	—	—	0,126
31,5	1,25	3,52	0,132	0,131
50,0	—	—	—	0,185
63,5	1,82	2,95	0,209	0,218
100,0	—	—	—	0,287
112,0	2,45	2,32	0,313	0,307
154,5	2,73	2,04	0,370	0,373
195	2,99	1,78	0,428	0,433
200	—	—	—	0,442
239	3,23	1,52	0,497	0,499
300	3,54	1,23	0,589	0,588
372	3,80	0,97	0,692	0,693
400	—	—	—	0,734
459	4,06	0,710	0,828	0,820
585	4,29	0,480	0,998	1,004
780	4,53	0,240	1,300	1,290



Figur 6.

Der Querschnitt des Quarzträgers war schätzungsweise 2 mm^2 , seine Länge bis zur Verdickungsstelle, wo die Temperatur

wohl schon als ziemlich konstant angesehen werden kann, etwa 3,5 cm. Die Uebereinstimmung darf wohl in Anbetracht der begangenen Vernachlässigungen als durchaus befriedigend bezeichnet werden.

Für $\dot{q}$ ergibt sich weiter

$$\dot{q} = \vartheta_m (h + F \cdot 1/L) = \lambda \cdot \vartheta_m \quad 25.$$

Das erste Glied der Klammer stellt die Wärmeableitung durch das Gas, das zweite die durch den Quarz dar. Es besteht also auch hier noch Proportionalität zwischen der erreichten Endtemperatur und der sekundlichen Wärmeentwicklung. Da die Versuchsbedingungen, wie die Uebereinstimmung der Endtemperaturen bei Aktivitätsbestimmungen an der gleichen Oberfläche zeigt, sich hinlänglich konstant halten ließen, so war demnach zur Ermittlung des Aktivitätsverhältnisses eine Bestimmung der Wärmeableitung hier nicht erforderlich. Es konnte umso mehr davon abgesehen werden, als verschiedene Fehlerquellen, welche auf die Bestimmung der Endtemperaturen ohne Einfluß sind, bei der Ermittlung der Wärmeableitung sehr stören können. Hierdurch können Fehler entstehen, welche sich nur auf experimentellem Wege (etwa durch Vergrößerung der Wärmekapazität des Kalorimeters) vermeiden lassen, was aus bestimmten Gründen aber hier nicht in Frage kam.

Für die ungefähre Größe der Wärmeableitung ergibt sich in dem eben angeführten Falle

$$\lambda = h + F \cdot 1/L = 3,6 \cdot 10^{-4} \text{ cal./Sek. Grad.}$$

III. Die Ergebnisse der Untersuchung und ihre Deutung.

1. Durchführung der Versuche.

Vor Beginn der eigentlichen Versuche wurden eine Anzahl Erwärmungskurven des Kalorimeters aufgenommen. Sie ergaben zunächst Maxima von etwa der doppelten Höhe des jeweiligen Endwertes, welche, wie sich bei näherer Unter-

suchung herausstellte, von Fettdämpfen herrührten, die teils von den Gaseinlaßhähnen abgegeben wurden, teils von den Schliffen, welche durch Rekombination warm wurden. Hierdurch trat eine allmähliche Vergiftung des Kalorimeters ein, die den beobachteten Effekt verursachte. Durch Vergiften der Schliffe mit öliger Phosphorsäure (nach Wartenberg und Schultze)²¹⁾ und sehr vorsichtiges Einkitten mit ausgeheiztem Wachs Kitt, sowie Ausfrieren der Hahnfettdämpfe mit flüssiger Luft gelang es, diese Fehlerquelle zu beseitigen. Allerdings mußte hierbei eine etwas geringere Wasserstoffatomkonzentration in Kauf genommen werden, da der ursprünglich zur Erhöhung der Konzentration an atomarem Wasserstoff beigemengte Wasserdampf auf diese Weise mit ausgefroren wurde. Als Ersatz hierfür wurde der Einleitungs- teil vom Entladungsrohr bis zum Kalorimeter mit Phosphorsäure vergiftet. Die Vergiftung erwies sich über längere Zeiträume als hinreichend konstant.

Nachdem das einwandfreie Funktionieren der Apparatur gesichert war, wurden die eigentlichen Versuche in Angriff genommen. Bei diesen glühte ich zunächst stets die jeweils benutzte Wolframwendel im Hochvakuum gründlich aus. öffnete darauf die Apparatur, beschickte die Wendel mit dem zu untersuchenden Metall*) und dampfte dieses nach erneutem Auspumpen im Hochvakuum auf das Kalorimeter auf. Hiernach wurde die Kalotte magnetisch vor das Quarzfenster gedreht und unmittelbar nach dem Aufdampfen die erste lichtelektrische Empfindlichkeitskurve aufgenommen. Da sich erfahrungsgemäß kurz nach dem Aufdampfen die Empfindlichkeit noch ein wenig zu ändern pflegt, so ermittelte ich sie nach längerem Stehen im Vakuum (über Nacht) noch einmal, worauf die Schichten zum Teil mit Elektronen bombardiert wurden, um etwa noch adsorbierte Gasreste zu entfernen, wonach erneut die spektrale Verteilung bestimmt

²¹⁾ Wartenberg u. Schultze: Z. f. physikal. Chemie, B. 6 (1929) 261.

*) Das verwendete Thallium und Aluminium war als reinstes erhältliches Material von Kahlbaum bezogen, die Platinkalotte und das Silber stammte von der Firma Heraeus.

wurde. Um zu untersuchen, welchen Einfluß bereits molekularer Wasserstoff auf die Austrittsarbeit hat, folgte hierauf eine Bespülung der Schichten mit molekularem Wasserstoff und anschließend die Aufnahme einer weiteren Empfindlichkeitskurve. Schließlich wurde unmittelbar vor der Aktivitätsbestimmung nochmals die spektrale Empfindlichkeitsverteilung ermittelt.

Bei der Ermittlung der katalytischen Aktivitäten wurden gewöhnlich je 2 Erwärmungskurven unmittelbar nacheinander aufgenommen, um eine etwaige Aktivitätsänderung während des Versuches feststellen zu können. Der Unterschied der Endtemperaturen war jedoch stets minimal, sodaß angenommen werden muß, daß die Aktivität jedenfalls ziemlich rasch einem konstanten Endwert zustrebt. Immerhin konnten die erhaltenen Werte auf diese Weise stets reproduziert werden und gewinnen somit an Sicherheit. Unmittelbar nach Beendigung der Aktivitätsbestimmungen wurde erneut die spektrale Verteilung gemessen. Sie hatte sich dann wegen der Einwirkung des atomaren Wasserstoffs auf die Oberfläche mehr oder weniger stark geändert. Nach diesem allgemeinen Ueberblick über die Durchführung der Versuche mögen nunmehr die erhaltenen Ergebnisse selbst folgen.

Die Empfindlichkeitskurven sowohl wie die später folgenden Aktivitätskurven sind fortlaufend nummeriert worden. Die römischen Ziffern geben die Versuchs-Nummer an.

2. Die Ergebnisse an Pt, Ag und Al.

a) Lichtelektrische Versuche.

Platin.

Wie bereits erwähnt, ist die Beschaffenheit der reinen Metalloberfläche bei Platin nicht ganz so gut reproduzierbar, wie bei den aufgedampften Metallen. Immerhin läßt ich wie die Vorversuche zeigten, durch mehrfache gründliche Reinigung und Ausglühen in der Wasserstoffflamme ein ziemlich reproduzierbarer Zustand größter Aktivität erzielen, welcher bei den „reinen“ Oberflächen von Versuch I und II etwa erreicht war. Es ist anzunehmen, daß dies der reinste Zustand

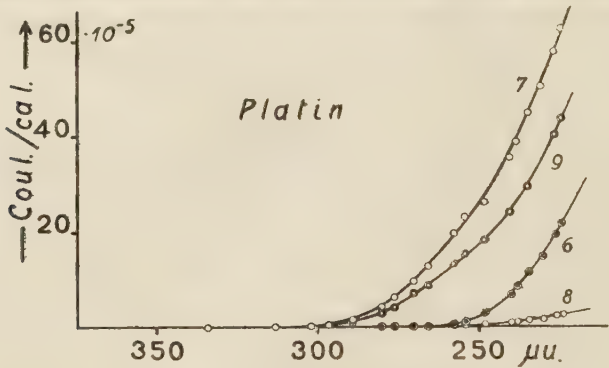
ist, den man auf dem beschriebenen Wege erhalten kann, eine Auffassung, für welche auch der Umstand spricht, daß das für diese Oberfläche erhaltene Austrittspotential (Kurve 6 Tabelle 7) relativ groß ist (4,7 Volt). Doch ist dieselbe mit Sicherheit noch erheblich gashaltig, zumal der zur Zeit wahrscheinlichste Wert für reinstes gasfreies Platin ca. 6,4 Volt beträgt, also noch erheblich mehr, als hier gefunden wurde²²⁾. Indessen ist dies für die Aktivitätsbestimmung ja

Tabelle 7.

Vers. Nr.	Zustand	langwellige Grenze		Austrittsarbeit	
		Hertz	$\mu\mu$	Volt	Cal./Mol.
I. 1.	Vorher mit at. H. behandelt	1,02.10 ¹⁵	294	4,20	97,3
2.	Nr. 1 behandelt mit at. H.	1,01 „	297	4,15	95,7
3.	Nr. 2 nach Stehen im Vakuum	1,01 „	297	4,15	95,7
4.	Nr. 3 nach Elektronenbombardement	1,10 „	272	4,55	105
5.	Nr. 4 nach erneuter Behandlung mit at. H.	1,01 „	297	4,15	95,7
II. 6.	gereinigt und in der Wasserstofflampe ausgeglüht	1,15 „	261	4,70	109
7.	Nr. 6 mit at. H. behandelt	0,99 „	303	4,07	93,8
8.	Nr. 7 nach erneuter Behandlung mit at. H. u. anschließend. Elektronenbombardement	1,10 „	272	4,55	105
9.	Nr. 8 nach erneuter Behandl. mit at. H.	0,99 „	303	4,07	94

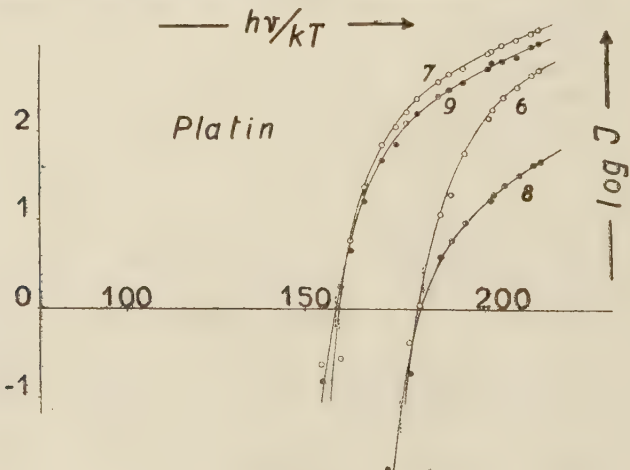
²²⁾ Dubridge: Phys. Rev. 31 (1928) 236.

belanglos. Bei der Einwirkung des atomaren Wasserstoffs sinkt die Austrittsarbeit ziemlich beträchtlich (Kurve 6 und 7). Der erhaltene Endzustand ist für die betreffende Schicht charakteristisch und reproduzierbar (s. d. Kurven Nr. 1, 2, 3 und 5, sowie Nr. 7 und 9), eine Erscheinung, welche entschieden bemerkenswert ist und sich auch bei den anderen



Figur 7.

Metallen immer wieder zeigte. Er dürfte, wie erörtert, in der Ausbildung einer stark polarisierten Adsorptionsschicht von Wasserstoff bestehen. Den Verlauf der Empfindlichkeitskurven 6, 7, 8 und 9 gibt Figur 7 wieder, während in Figur 8 $\log J$ als Funktion von $h\nu/kT$ aufgetragen ist. Wie man



Figur 8.

sieht, liegen die gemessenen Punkte recht gut auf den nach der Fowler'schen Formel berechneten Kurven. Die Lage der langwelligen Grenze (gestrichelt) ist eingezeichnet.

Silber.

Als zweites Versuchsmaterial wurde Silber gewählt, dessen Aktivität für die Wasserstoffrekombination nach den Ergebnissen von Bonhoeffer⁶⁾ entsprechend seiner größeren Uberspannung kleiner als bei Platin sein sollte, was, wie wir später sehen werden, in der Tat erfüllt ist. Die lichtelektrischen Ergebnisse zweier an Silber durchgeführter Versuche zeigt Tabelle 8.

Tabelle 8.

Vers. Nr.	Zustand	langwellige Grenze		Austrittsarbeit	
		Hertz	$\mu\mu$	Volt	Cal./Mol.
III. 10.	Im Hochvakuum auf ger. Pt aufgedampft	$1,06 \cdot 10^{15}$	284	4,35	100
11.	nach Bespülen mit H_2	1,06 „	284	4,35	100
12.	nach Stehen im Vakuum	1,07 „	282	4,38	101
13.	Nr. 12 nach Aktivitätsbestimmung (Behandl. m. at H)	0,97 „	310	4,00	92
14.	Nr. 13 nach Stehen im Vakuum . . .	0,99 „	305	4,04	93
18.	Nr. 14 nach mehrfachem Elektronenbombardement . .	1,07 „	282	4,38	101
19.	Nr. 18 nach erneuter Aktivitätsbestimm.	0,98 „	308	4,02	92,5
IV. 20.	im Hochvakuum a. ger. Pt aufgedampft	1,11 „	269	4,58	105,5
21.	Nr. 20 nach Stehen im Vakuum . . .	1,11 „	269	4,58	105,5
22.	Nr. 21 nach Aktivitätsbestimmung . .	0,95 „	315	3,90	90,3

Wie man sieht, differieren die Austrittsarbeiten der beiden Oberflächen nur um etwa 0,2 Volt. Die höhere Austrittsarbeit dürfte der reineren Oberfläche entsprechen, deren Aktivität übrigens ebenfalls größer war. Durch die Einwirkung des atomaren Wasserstoffs wird das Austrittspotential auch beim Silber erniedrigt und zwar, wie beim Pt, umso stärker, je reiner die Oberfläche an und für sich war; doch sind die Unterschiede der Endzustände noch geringer, als die der Anfangszustände (0,1 Volt). Die erhaltenen Austrittsarbeiten sind an ein und derselben Schicht auch hier reproduzierbar. Von den gemessenen Empfindlichkeitsverteilungen mögen die Kurven 20, 21 und 22 in Figur 9 wiedergegeben werden.



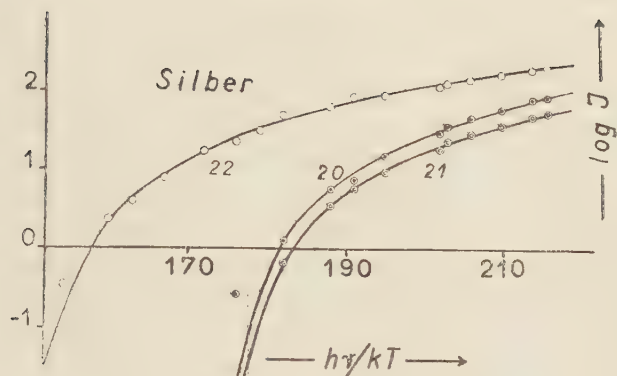
Figur 9.

Sie verlaufen auch hier normal auch nach Einwirken des atomaren Wasserstoffs und die Meßpunkte liegen recht gut auf den nach Fowler berechneten Kurven (Figur 10). Das Elektronenbombardement wurde im allgemeinen mit $1,19 \cdot 10^{-5}$ Amp. und 100 Volt durchgeführt.

Aluminium.

Als drittes Metall wurde Aluminium untersucht, dessen Aktivität, nach der Größe seiner Ueberspannung zu schließen²³⁾, noch kleiner sein sollte, als die des Silbers, was, wie wir im nächsten Kapitel sehen werden, in der Tat erfüllt ist.

²³⁾ Thiel u. Hammerschmidt: Z. f. anorg. Chem., 132, (1924), 15.



Figur 10.

Tabelle 9 gibt die an Aluminium erhaltenen lichtelektrischen Ergebnisse.

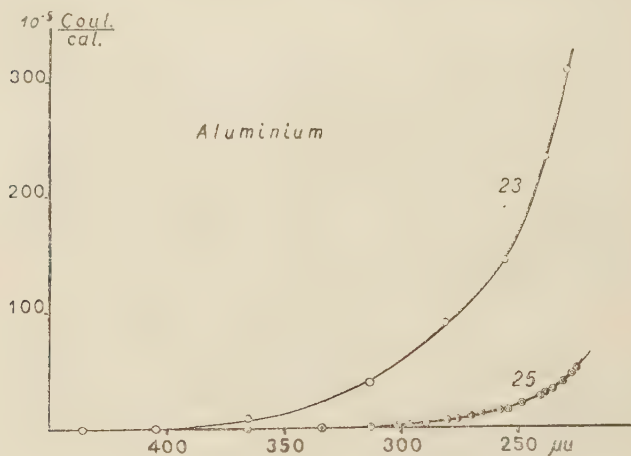
Hierzu ist zu bemerken, daß das Aufdampfen des Aluminiums insofern einige Schwierigkeiten bietet, als sich Aluminium mit Wolfram legiert. Infolgedessen hielt die Wendel hier nicht bis zum Schluß aus und ich mußte, um eine genügende Schichtdicke zu erreichen, sicherheitshalber zwei Mal aufdampfen, wobei für den zweiten Prozeß eine neue (natürlich auch vorher ausgeglühte) Wendel eingezogen und mit Aluminium beschickt werden mußte.

Tabelle 9.

Vers. Nr.	Zustand	langwellige Grenze		Austrittsarbeit	
		Hertz	$\mu\mu$	Volt	Cal./Mol.
V. 23.	2mal im Hochvakuum aufdest., dazwischen 1 mal an Luft	$0,72 \cdot 10^{15}$	416	2,97	68,5
25.	Nr. 23 nach der Aktivitätsbestimmung.	0,88 „	340	3,60	83,5
VII. 30.	2mal im Hochvakuum aufdestill., wie oben	0,69 „	440	2,80	65,0
34.	Nr. 30 nach der Aktivitätsbestimmung.	0,88 „	340	3,60	83,5
XI. 47.	i. Hochvakuum aufgedampft wie oben	0,70 „	430	2,90	66,5

Daher kam die erste Schicht hier notgedrungen mit Luft in Berührung, doch kann die hierdurch entstandene dünne Oxydhaut den elektrischen Leitungsvorgang nicht merklich beeinflussen haben, und die zweite Schicht hatte mit Sicherheit eine genügende Dicke, was die recht gute Uebereinstimmung der gefundenen Austrittsarbeiten bei 3 verschiedenen Versuchen (vergl. Nr. 23, 30 und 47) bestätigt. Aus Tabelle 9 ersieht man weiter, daß die Austrittsarbeit beim Aluminium relativ klein ist (ca. 2,9 Volt) und durch Behandlung mit atomarem Wasserstoff im Gegensatz zu Silber und Platin stark erhöht wird. Anfangswert und Endwert sind recht gut reproduzierbar. Sie variieren höchstens um 0,1 Volt.

Zwei der erhaltenen Empfindlichkeitskurven sind in Figur 11 dargestellt. Sie verlaufen auch nach Einwirkung

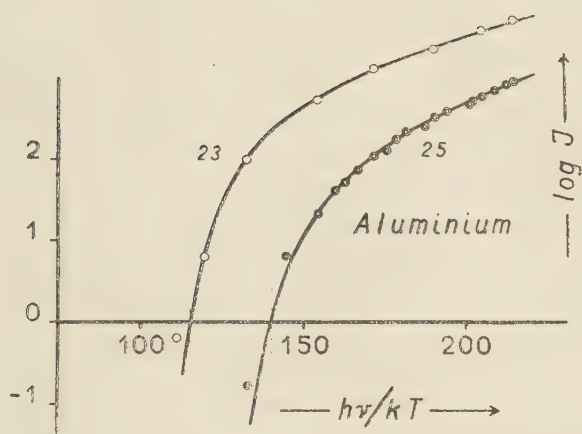


Figur 11.

des atomaren Wasserstoffs normal und die Meßpunkte liegen recht gut auf den Fowler'schen Kurven, obwohl hier, wie beim Silber ²⁴⁾, mit einer Reaktion des atomaren Wasserstoffs mit der Metalloberfläche ²⁵⁾ gerechnet werden muß.

²⁴⁾ Pietsch: Z. f. Elektrochemie, 39, (1933), 577.

²⁵⁾ Gmelin: Handbuch der anorg. Chem., 8. Aufl. (1933), System Nr. 35: Al, Teil B, Lieferung 1.



Figur 12.

b) Aktivitätsbestimmungen.

Die Aktivitätsbestimmungen wurden in der früher geschilderten Weise in unmittelbarem Anschluß an die lichtelektrischen Kurven aufgenommen, ohne daß die Apparatur zwischendurch geöffnet wurde und zwar bei zwei verschiedenen Atomkonzentrationen, welche sich durch verschiedenen Vergiftungszustand der Apparatur ergaben. Es mögen zunächst die bei der kleineren Atomkonzentration erhaltenen Werte besprochen werden (Tabelle 10). Die Aktivitätsbestimmungen sollen wie die lichtelektrischen Messungen fortlaufend nummeriert und zum Unterschied von diesen neben der arabischen Ziffer durch ein a bezeichnet werden.

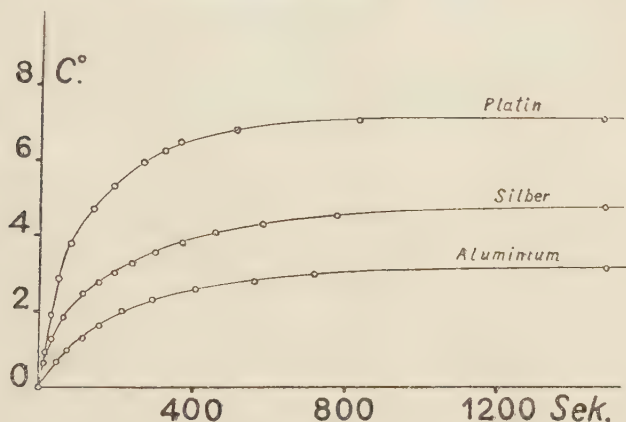
Die Kurve 1 a wurde, wie auch aus Tabelle 7 hervorgeht, vor der lichtelektrischen Kurve 1, die Kurve 2 a zwischen den Kurven 4 und 5 aufgenommen, entsprechend die Kurve 3 a zwischen 6 und 7, 4 a zwischen 7 und 8, 5 a zwischen 8 und 9. Entsprechend wurden die Silberkurven 6 a zwischen den zugehörigen lichtelektrischen Kurven 12 und 13 (Tabelle 8), 7 a und 8 a zwischen 18 und 19, 9 a und 10 a zwischen 21 und 22 aufgenommen usw.

Tabelle 10.
Geringere Atomkonzentration.

Vers. Nr.	Metall	Zustand	Aktivität (Endtemp.)
I. 1a.	Pt	Gereinigt und in der Wasserstoff- flamme ausgeglüht	6,90°
2a.	"	1a nach Elektronenbombardement .	4,25°
II. 3a.	"	gereinigt und in der Wasserstoff- flamme ausgeglüht	7,15°
4a.	"	gereinigt und in der Wasserstoff- flamme ausgeglüht	7,00°
5a.	"	4a nach Elektronenbombardement .	4,35°
III. 6a	Ag	Im Hochvakuum aufgedampft . .	4,85°
7a.	"	6a nach Elektronenbombardement .	4,80°
8a.	"	nach Elektronenbombardement .	4,77°
IV. 9a.	"	im Hochvakuum aufgedampft . .	5,18°
10a.	"	im Hochvakuum aufgedampft . .	4,99°
V. 11a.	Al	im Hochvakuum aufgedampft . .	3,20°
12a	"	im Hochvakuum aufgedampft . .	3,30°

Man sieht zunächst, daß bei mehrfacher sorgfältigster Reinigung und Ausglühen in der Wasserstofflampe auch bei Pt die Oberflächenbeschaffenheit weitgehend reproduzierbar ist (Kurve 1 a und 3 a, bzw. 4 a). Doch sei hier nochmals ausdrücklich hervorgehoben, daß dies nur bei allersorgfältigster Reinigung zutrifft. Schon bei nur wenig geringerem Reinheitsgrad erhält man erheblich niedrigere Werte für die Aktivität, welche dann nicht mehr reproduzierbar sind. So wurde z. B. für eine immerhin recht sorgfältig gereinigte Schicht nur 5,8° und oft noch weniger erhalten. Versuche unter den gleichen oder doch entsprechenden Oberflächenbedingungen (3 a und 4 a, 7 a und 8 a, 9 a und 10 a, 11 a und 12 a; auch 1 a und 3 a, bzw. 4 a, ferner 2 a und 5 a, sowie 6 a und 10 a) stimmen stets recht gut überein. Die Unterschiede

betragen etw $0,1^\circ$. Versuch II dürfte an der reinsten Platin-oberfläche, Versuch IV an der reinsten Silberoberfläche durchgeführt sein; doch sind die Unterschiede für dasselbe Metall nur gering (ca. $0,2^\circ$). Weiter erkennt man, was bereits im vorigen Abschnitt erörtert wurde, daß Platin als Metall kleinster Ueberspannung in der Tat die größte Aktivität besitzt. Dann folgt, wie erwartet, Silber und schließlich Aluminium, dessen Aktivität kaum halb so groß ist wie die des Platins. Einige der erhaltenen Erwärmungskurven sind in Figur 13 dargestellt, aus welcher man das eben geschilderte Verhalten deutlich erkennen kann.



Figur 13.

Schließlich sei noch ein Punkt kurz erwähnt, welcher vorläufig noch nicht als genügend geklärt gelten kann. Betrachtet man nämlich die Aktivitätswerte der Versuche I und II (Kurve 1 a und 2 a sowie 4 a und 5 a) so findet man, daß durch das Elektronenbombardement nicht nur die Austrittsarbeit ziemlich stark und zwar in reproduzierbarer Weise heraufgesetzt wird (lichtelektrische Kurve 4 und 8, Tabelle 7), sondern daß dadurch auch die Aktivität sehr erheblich und zwar in beiden Fällen auf etwa den gleichen Wert vermindert worden ist. Man könnte hierbei an eine Beseitigung aktiver Zentren denken; indessen konnte der

Effekt an anderen Metallen (Silber und Aluminum) nicht beobachtet werden, und es hat den Anschein, als trete er nicht auf, wenn bei der fraglichen Reaktion Oberflächenverbindungen gebildet werden; doch muß diese Frage zunächst offen bleiben.

Es mögen nun noch einige Aktivitätsbestimmungen folgen, welche bei der größeren Wasserstoffatomkonzentration durchgeführt wurden. Hierbei ergaben sich folgende Werte:

Tabelle 11.
Höhere Atomkonzentration.

Vers. Nr.	Metall	Zustand	Aktivität (Endtemp.)
VII. 15a.	Al	im Hochvakuum aufgedampft . .	9,20°
16a.	"	" " " " . .	9,30°
XI. 23a.	"	" " " " . .	9,10°
VIII. 17a.	Ag	im Hochvakuum aufgedampft und mit Elektronen bombardiert . .	13,80°
18a.	"	" " " " . .	13,50°

Man sieht, daß bei diesen Versuchen die Wasserstoffatomkonzentration etwa 2,85 mal so groß war, wie bei den früheren. Bezieht man die ersten Versuchsreihen mittels dieses Faktors auf die größere Atomkonzentration und stellt die einander entsprechenden Oberflächen einander gegenüber, so ergibt sich folgendes Bild:

Tabelle 12.

Metall	kleine Atomkonzentration		größere Atomkonzentration	
	Versuch	Aktivität	Versuch	Aktivität
Ag	III, 7a	13,7°	VIII 17a	13,8°
"	8a	13,6°	18a	13,5°
Al	V, 11a	9,15°	VII 15a	9,20°
	12a	9,40°	16a	9,30°
			XI 23a	9,10°

Wie man sieht, ist die Uebereinstimmung bei beiden Metallen so gut, als sich bei der Schwierigkeit, Metalloberflächen reproduzierbar herzustellen, irgend erwarten läßt. Hieraus geht zweierlei hervor, einmal, daß es sich tatsächlich um eine Konzentrationsänderung des atomaren Wasserstoffs handelt, da alle sonstigen Versuchsverhältnisse konstant gehalten wurden, und weiterhin, daß eine Erwärmung des Wasserstoffs keine wesentliche Rolle gespielt haben kann; denn diese müßte bei der um 50 % kleineren Aktivität des Aluminiums bedeutend stärker ins Gewicht fallen, als bei Silber. Für die Endtemperatur des Platins, welche dieser zweiten Versuchreihe entspricht, berechnet sich hieraus $\vartheta_m = 20^\circ$. Nimmt man mit Bischofsky und Copeland an Platin 100 % ige Rekombination an, was freilich nicht ganz sicher ist, so läßt sich der Dissoziationsgrad des Wasserstoffs beim Auftreffen auf das Kalorimeter mit Hilfe der früher berechneten Wärmeleitfähigkeit abschätzen. Es ergibt sich α annähernd zu 0,055, was in Anbetracht der ziemlich großen Entfernung zwischen Entladungsrohr und Kalorimeter immerhin einige Wahrscheinlichkeit besitzt.

Von den der Tabelle 11 entsprechenden Kurven soll später in Figur 14 je ein Beispiel angeführt werden.

3. Ergebnisse an Thallium.

Es sollen nun noch 2 Versuche angeführt werden, welche an Thallium bei der größeren Wasserstoffatomkonzentration durchgeführt wurden. Als Versuchssubstanz wurde Thallium gewählt wegen seiner besonders hohen Uberspannung, und man sollte demnach erwarten, daß seine Aktivität extrem klein gefunden würde. Das Ergebnis dieser Versuche zeigt Tabelle 13 und 14.

Wie man sieht, liegt das Austrittspotential des Thalliums zwischen dem des Silbers und dem des Aluminiums und wird auch durch die Einwirkung des atomaren Wasserstoffs kaum verändert. Die beim Aufdampfen des Metalls erhaltene Schicht war vollkommen blank und zeigte keinerlei Trübung.

Tabelle 13.
Lichtelektrische Ergebnisse.

Vers. Nr.	Zustand	langwellige Grenze		Austrittsarbeit	
		Hertz	$\mu\mu$	Volt	Cal./Mol.
VI. 26.	im Hochvakuum aufdestilliert . . .	0,89.10 ¹⁵	338	3,65	84,0
29.	Nr 26 nach d. Akt.-Bestimmung . . .	0,89 „	338	3,65	84,0
XI. 41.	im Hochvakuum aufdestilliert . . .	0,865 „	348	3,55	82,0
45.	Nr. 41 nach d. Akt.-Bestimmung . . .	0,90 „	335	3,70	85,0

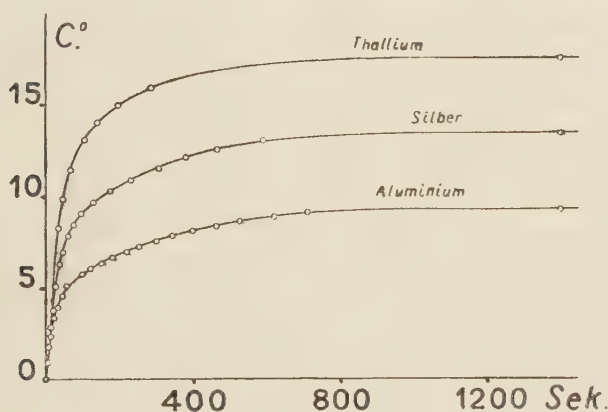
Nach der Einwirkung des atomaren Wasserstoffs jedoch war die Schicht ziemlich dunkelgrau geworden mit einem schwachen Stich ins bläuliche und hatte ein mohrartiges Aussehen. Es dürfte dies auf die auch von Pietsch²⁴⁾ an Thallium und Blei sowie schon früher von Bonhoeffer²⁶⁾ an Phosphor, Arsen usw. beobachtete Erscheinung der Zersetzung von gasförmigen Hydriden durch atomaren Wasserstoff und die hierdurch bedingte Zerstäubung des Metalls zurückzuführen sein. Die dadurch hervorgerufene Oberflächenvergrößerung bedingt naturgemäß eine starke Steigerung der Aktivität und in der Tat fügt sich das Thallium, wie Tabelle 14 zeigt, in dieser Hinsicht der Reihe der übrigen Metalle nicht an. Seine Aktivität ist vielmehr erheblich größer und steht nur der des Platins nach.

Tabelle 14.
Aktivitätsbestimmungen.

Vers. Nr.	Metall	Zustand	Aktivität (Endtemp.)
VI. 13a.	Tl	im Hochvakuum aufgedampft . .	14,95°
14a.	„	„ „ „ . .	14,75°
IX. 19a.	„	„ „ „ . .	17,75°
20a.	„	„ „ „ . .	17,65°

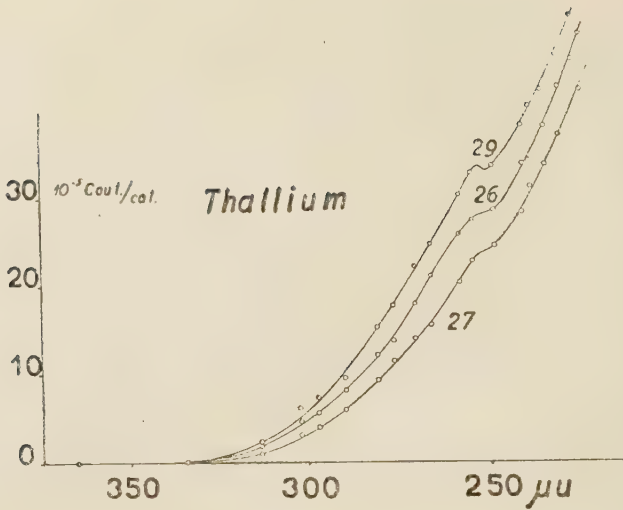
²⁶⁾ Boehm u. Bonhoeffer: Z. f. physikal. Chemie, 119 (1926) 385.

Die an der gleichen Oberfläche erhaltenen Werte stimmen auch hier wieder leidlich überein, nicht aber die an verschiedenen Oberflächen erhaltenen. Dies ist auch durchaus verständlich, da man wegen der Zerstäubung naturgemäß nicht erwarten kann, eine reproduzierbare Oberflächenbeschaffenheit zu erhalten. Die Versuche zeigen also auf das Eindringlichste, daß nur unter der Voraussetzung vergleichbarer Oberflächen die erwartete Gesetzmäßigkeit überhaupt Gültigkeit besitzen kann. Je eine der bei der höheren Atomkonzentration an Silber, Aluminium und Thallium erhaltenen Erwärmungskurven sind in Figur 14 dargestellt. Man erkennt sofort, daß die Aktivität des Tl die des Al und Ag bedeutend übertrifft, obwohl das Gegenteil der Fall sein sollte, wogegen für die Aktivitäten von Ag und Al das frühere Größenverhältnis gewahrt ist.

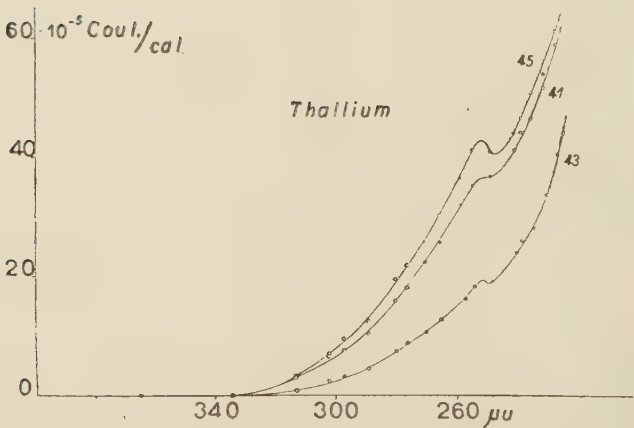


Figur 14.

Aber noch eine andere auffallende Erscheinung konnte ich am Thallium beobachten. Wie nämlich Figur 15 und 16 zeigt, besitzen sämtliche Empfindlichkeitskurven des Tl einen schwachen, aber deutlich ausgeprägten Buckel. Die Beobachtung dürfte auf eine selektive optische Absorption des Tl bei etwa $252 \mu\mu$ zurückzuführen sein. Selbst bei diesen

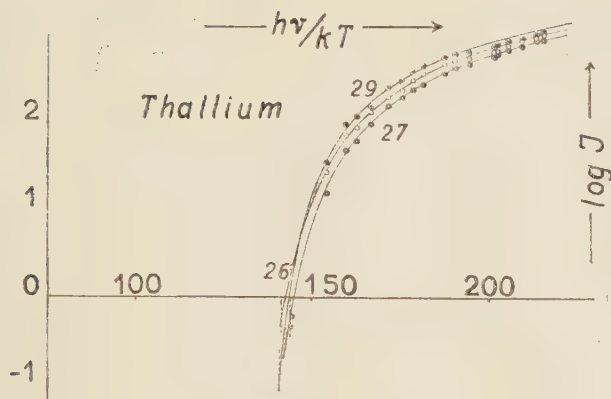


Figur 15.



Figur 16.

Kurven sind indessen die Abweichungen von der Fowler'schen Gleichung nur gering (Figur 17), da die Selektivität nicht besonders stark ausgeprägt ist.



Figur 17.

4. Diskussion der Ergebnisse.

Es seien nun zunächst in Tabelle 15 die hier gefundenen Austrittsarbeiten den vorhandenen Literaturwerten⁹⁾ gegenübergestellt, um durch Vergleich mit diesen ihre Zuverlässigkeit zu prüfen.

Tabelle 15.

Austrittspotentiale (Volt).

Metall	gemessen	Literaturwerte	voraussichtlich zuverlässigster Literaturwert
Pt	4,7	3,6 — 6,4	6,4
Ag	4,6	3,1 — 4,7	4,7
Al	2,9	1,8 — 3,9	—
Tl	3,6	3,4	—

Wie man sieht, stimmen die hier gemessenen Austrittspotentiale mit den Literaturwerten gut überein, doch dürfte der Platinwert, wie erwähnt, wegen Gasgehaltes zu niedrig sein. Es ist anzunehmen, daß der von Dubridge gefundene Wert von 6,4 Volt der zuverlässigste ist. Silber stimmt mit dem besten Literaturwert gut überein. Aluminium ist noch nicht genügend sorgfältig gemessen worden. Der von

mir erhaltene Wert für frisch aufgedampftes Aluminium von 2,9 Volt war sehr gut reproduzierbar und fällt etwa in die Mitte des fraglichen Bereiches. Er dürfte wohl ziemlich zuverlässig sein. Thallium stimmt mit dem einzigen gemessenen Literaturwert von 3,4 Volt ebenfalls gut, sodaß man zu den gemessenen Austrittspotentialen wohl einiges Vertrauen haben kann.

Erheblich ungünstiger liegen die Verhältnisse bezüglich einer Prüfung der gemessenen Aktivitäten, da das hier vorliegende Zahlenmaterial recht dürftig ist. Es existieren Messungen älteren Datums von Bonhoeffer⁸⁾ an Palladium, Silber, Kupfer und Blei, sowie neuere Messungen von Pietsch und Seufferling¹⁸⁾ an Blei und Thallium, welche sich für diesen Zweck einigermaßen eignen. Allerdings läßt sich von vornherein nicht ganz sicher sagen, ob sie mit den von mir erhaltenen Werten verglichen werden können, weil die betreffenden Schichten auf ganz anderem Wege erhalten sind und zum Teil wohl nicht als ganz reine Oberflächen angesehen werden können. Da sie indessen untereinander auf die gleiche Weise hergestellt wurden, so dürfte wenigstens ein qualitativer Vergleich statthaft sein. Bezieht man die von Bonhoeffer erhaltenen Werte mittels des Silberwertes auf die meinen und die von Pietsch und Seufferling erhaltenen mittels des Bleiwertes auf die Ergebnisse von Bonhoeffer, so ergibt sich folgendes Bild:

Tabelle 16.

Metall	Aktivität (Endtemp.)	Überspannung des Wasserst.	Austrittspotential ϕ
Pt	20°	0,000 Volt	6,4 Volt
Pd	17,5	0,000	4,3 / 5,0 (wahrscheinl. noch zu niedrig)
Ag	14,3	0,097	4,6
Cu	13,3	0,190	um 4,3
Al	9,2	0,296	2,9
Pb	7,3	0,401	um 3,8
Tl	4,8	0,538	3,6

Leider ist in der betreffenden Arbeit von Bonhoeffer kein Zahlenwert für Pt angegeben. Es wird lediglich angeführt, daß die Aktivität größer ist, als bei Pd, was mit dem Befund dieser Arbeit, wie man sieht, übereinstimmt. Auch sonst ist die Uebereinstimmung zwischen den hier erhaltenen Ergebnissen mit denen der beiden Autoren durchaus befriedigend; denn wenn man den von mir erhaltenen TI-Wert wegen der eingetretenen Zerstäubung zunächst unberücksichtigt läßt, ordnen sich die gemessenen Aktivitäten der Reihe der übrigen recht gut ein. Die Reihenfolge nach steigender Größe der Ueberspannung des Wasserstoffs ist im ganzen inne gehalten.

Allerdings dürfte es schwer sein, hier einen quantitativen Zusammenhang zu finden, da sich z. B. zwischen Platin und Palladium die Ueberspannung garnicht, die Aktivität dagegen sehr erheblich zu ändern scheint. Umgekehrt liegen die Verhältnisse für Ag und Cu, hier ist die Aktivität sehr wenig verschieden, dagegen die Ueberspannung recht erheblich, was in diesem Falle auch nicht daran liegen kann, daß der hier durchgeführte Vergleich der Aktivitäten nicht statthaft ist, da dieselben bei beiden Metallen in der gleichen Weise von Bonhoeffer gemessen wurden. Indessen ist ein einfacher quantitativer Zusammenhang zwischen der Aktivität der Metalle und der an ihnen auftretenden Wasserstoffüberspannung wohl auch schwerlich zu erwarten, da eine einigermaßen vergleichbare Oberflächenbeschaffenheit bei beiden Arten von Messungen sich wohl kaum gewährleisten läßt.

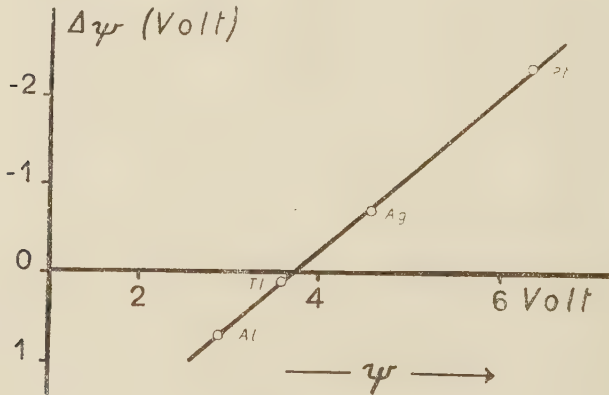
Noch ungünstiger als für die Aktivitäten und Überspannungen scheinen zunächst indessen die Verhältnisse bezüglich einer quantitativen Beziehung zwischen Aktivität und Austrittspotential zu liegen. Dies ist jedoch, wie wir sehen werden, zum Teil auf die Unsicherheit der vorhandenen Literaturwerte zum Teil auch auf andere Ursachen zurückzuführen.

Es wurde früher erwähnt (S. 2 und 3), daß die Erniedrigung des Austrittspotentials ein Maß für den jeweiligen

Polarisationszustand der Adsorptivs sein sollte. Sie wird daher bei der Sorption des atomaren Wasserstoffs umso größer sein, je stärker das Oberflächenkraftfeld ist. Infolgedessen werden wir vermuten, daß in unserem Falle ein einfacher Zusammenhang besteht zwischen der Oberflächenfeldstärke, für welche ψ ein Maß ist, und der Polarisation, für welche die Änderung $\Delta\psi$ des Austrittspotentials ein Maß darstellt. Betrachten wir demnach $\Delta\psi$ als Funktion der Austrittsarbeit ψ der reinen Metalloberfläche, so ergibt sich der in Tabelle 17 und Figur 18 dargestellte Sachverhalt.

Tabelle 17.

Metall	Austrittspotential ψ		Änderung des Austrittspotentials $\Delta\psi$
	reine Oberfläche	nach Behandlung mit at. Wasserst.	
Pt	6,4 Volt	4,1 Volt	— 2,3 Volt
Ag	4,6	3,9	— 0,7
Al	2,9	3,6	+ 0,7
Tl	3,6	3,7	+ 0,1



Figur 18.

Wie man sieht, gilt mit recht guter Genauigkeit die lineare Beziehung

$$\psi = \psi_0 - b \cdot \Delta \psi \quad 26.$$

Die Konstanten ψ_0 und b haben in unserem Fall die Werte

$$\psi_0 = 3,70 \text{ Volt und } b = 1,18.$$

ψ_0 gibt dasjenige Austrittspotential an, für welches die Änderung der Austrittsarbeit und damit auch die resultierende Polarisierung verschwindet.

Es besteht also offenbar ein kontinuierlicher Uebergang vom Pt (große Austrittsarbeit), bei welchem das Wasserstoffelektron zum Metall hingezogen wird, über Tl bis zu den Alkalimetallen (geringe Austrittsarbeit), bei welchen bekanntlich das Wasserstoffatom ein Metallelektron aufnimmt. (Bei den Alkalihydriden wandert der Wasserstoff als negatives Ion.)

Man wird nach dem früher Gesagten erwarten, daß eine ähnliche Beziehung wie die eben behandelte sich auch für die Aktivität wird aufstellen lassen, da diese ja hier in einfacher Weise von der Polarisierung abhängen sollte.

In der Tat genügen auch die drei gemessenen Metalle Platin, Silber und Aluminium der empirischen Beziehung

$$\vartheta_m = k_1 - k_2 \cdot \Delta \psi \quad 27.$$

wobei k_1 und k_2 Konstanten darstellen, welche in unserem Falle die Werte $k_1 = 11,6$ und $k_2 = 3,60$ besitzen. An anderen Metallen läßt sich diese Beziehung zunächst nicht nachprüfen, da $\Delta \psi$ hier nicht bekannt ist.

Man kann nun mit Hilfe der Gleichung 26 $\Delta \psi$ durch ψ ersetzen und erhält dann die Beziehung

$$\psi = k_3 \vartheta_m + k_4 \quad 28.$$

wobei $k_3 = b/k_2 = 0,328$ und $k_4 = \psi_0 - b \cdot \frac{k_1}{k_2} = -0,1$ ist.

Der Zusammenhang zwischen der Aktivität a^* und der Endtemperatur ϑ_m bei der Rekombination des atomaren Wasserstoffs ergibt sich aus Gleichung 2 (S. 7) und Gleichung 25 (S. 28) zu

$$\dot{q} = W N \propto a^* = \lambda \cdot \vartheta_m$$

$$\text{also } a^* = \frac{\lambda}{W N \alpha} \cdot \vartheta_m = \vartheta_m / \vartheta_{100}$$

wobei mit ϑ_{100} diejenige Temperatur bezeichnet ist, die bei 100 % iger Rekombination erreicht werden würde.

Macht man mit Bischofsky und Copeland die Annahme, daß die Rekombination an Platin annähernd 100 % ig ist — und sehr falsch kann sie nicht sein, sonst hätten die Verfasser einen sehr ungenauen Wert für die Rekombinationswärme finden müssen —, so ergibt sich für $1/\vartheta_{100}$ der Wert $5 \cdot 10^{-2}$, womit der Wert von a^* ohne weiteres erhalten werden kann.

Die absolute Größe des Wertes $1/\vartheta_{100}$ ist übrigens für unsere weiteren Betrachtungen ohne Bedeutung, da es hier nur auf die Relativwerte der Aktivitäten ankommt. Aus diesem Grunde wollen wir den obigen Wert im folgenden ruhig benutzen, zumal wir hierdurch den Vorteil erhalten, daß alle Aktivitäten auf Platin = 1 bezogen sind

Gleichung 28 nimmt damit die Form an

$$\psi = k_5 \cdot a^* + k_4 \quad 28a.$$

wo $k_5 = \vartheta_{100} \cdot k_3 = 6,55$ ist.

In Tabelle 18 sind nun die aus Tabelle 16 entnommenen Aktivitäten den gemessenen und nach Gleichung 28 bzw. 28 a berechneten Austrittspotentialen gegenübergestellt.

Tabelle 18.

Metall	ϑ_m	a^*	Austrittspotential ψ in Volt	
			gemessen	berechnet
Pt	20,0°	1,000	6,4	6,45
Pd	17,5	0,875	4,3 / 5,0	5,65
Ag	14,3	0,715	4,6	4,6
Cu	13,3	0,665	3,85—4,82 (um 4,35)	4,25
Al	9,2	0,460	2,9	2,9
Pb	7,3	0,365	3,48—4,14 (um 3,8)	2,3
Tl	4,8	0,240	3,6	1,5

Wie man sieht, genügen die von mir gemessenen Metalle Pt, Ag und Al recht gut der Gleichung 28 bzw. 28 a.

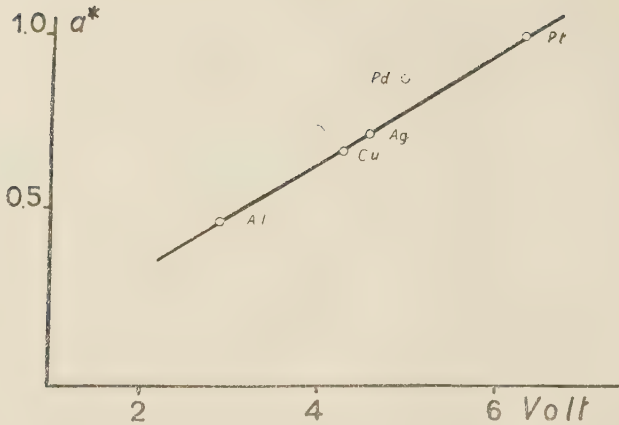
Setzt man die von Bonhoeffer für Cu gefundene Aktivität ein, so ergibt sich $\phi_{\text{Cu}} = 4,25$ Volt in ebenfalls recht guter Uebereinstimmung mit den Angaben der Literatur. Für Palladium ergibt sich auf die gleiche Weise eine Austrittsarbeit von 5,65 Volt, während Messungen älteren Datums für die Austrittsarbeit 4,3 neuere dagegen bereits 5,0 Volt ergaben. Da der Gaseinfluß beim Palladium sehr stark in Erscheinung tritt, so darf man der Differenz von 0,65 Volt wohl keine allzugroße Bedeutung beimessen, zumal bei der immerhin gewagten Verwendung der Bonhoefferschen Werte für die vorliegende Berechnung. Dagegen trifft Gleichung 28 für Blei und Thallium anscheinend nicht mehr zu, jedenfalls nicht, wenn man die von Bonhoeffer bezw. Pietsch und Seufferling gefundenen Aktivitäten der Berechnung der Austrittsarbeit zu Grunde legen will.

Indessen sei an dieser Stelle darauf hingewiesen, daß die von mir gemessenen Thallium-Aktivitäten der Gleichung 28 bezw. 28 a jedenfalls nicht widersprechen. Benutzt man nämlich den niedrigsten von mir gefundenen Aktivitätswert des Thalliums, bei welchem ja die Zerstäubung die kleinste Rolle gespielt haben sollte, so ergeben sich für dieses folgende Zahlen:

Metall	ϕ_m	a*	Austrittspotential	
			gemessen	berechnet
Tl	14,75	0,735	3,6	4,70

Man sieht also, daß der berechnete Wert dem gemessenen nicht nur etwas näher kommt, sondern auch noch erheblich höher liegt als dieser, wie es der Zerstäubung wegen sein muß. Es besteht demnach durchaus die Möglichkeit, daß auch Tl und Pb sich der angegebenen Gesetzmäßigkeit einordnen.

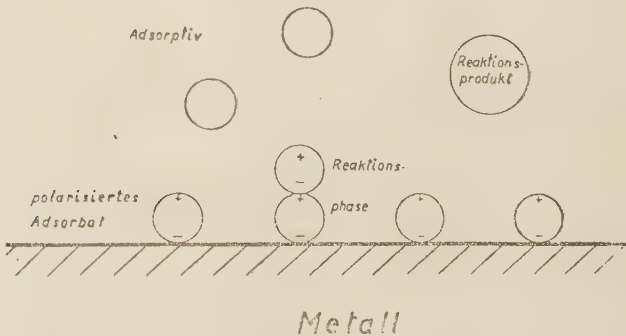
Trägt man die Werte der Tabelle 18 als Funktion des Austrittspotentials auf, so ergibt sich unter Weglassung des Pb- und Tl-Wertes die Gerade der Figur 19.



Figur 19.

Zusammenfassend können wir also feststellen, daß bis auf die unsicher untersuchten Metalle Pb und Tl die Metalle Al, Cu, Pt und Ag recht gut und Pd angenähert eine lineare Abhängigkeit der Aktivität vom Elektronenaustrittspotential zeigen. Die Änderung des Austrittspotentials, welche ein Maß für die Polarisierung der adsorbierten Wasserstoffatome darstellen sollte, hängt wie an Pt, Ag, Al und Tl gezeigt werden konnte, gleichfalls linear vom Austrittspotential ab.

Den Vorgang der Aktivierung des Adsorptivs am Katalysator haben wir uns demnach etwa so vorzustellen, wie dies Figur 20 andeutet. Das polarisierte Adsorbat polarisiert



Figur 20.

seinerseits das an die Oberfläche gelangende Adsorptiv, wo durch die Reaktionsfähigkeit auch bei diesem erhöht wird. Beide reagieren darauf und das Reaktionsprodukt verläßt die Oberfläche, um durch neues Adsorbat ersetzt zu werden.

IV. Zusammenfassung.

Trifft atomarer Wasserstoff auf eine Metalloberfläche, so erfährt der Wasserstoff in dem elektrischen Felde der Phasengrenzfläche eine Polarisierung, welche eine Änderung des Elektronenaustrittspotentials des Metalls hervorruft.

Es wurde nun an Pt, sowie an durch Verdampfen im Vakuum hergestellten Ag-, Al- und Tl-Schichten gezeigt, daß eine einfache und zwar lineare Beziehung besteht zwischen dem Austrittspotential des Metalles (Stärke des Oberflächenfeldes) und der durch den atomaren Wasserstoff verursachten Änderung desselben (Polarisation). Größe und Sinn der Polarisation sind also für ein und dasselbe Adsorptiv durch die Stärke des Oberflächenkraftfeldes bestimmt.

Es zeigte sich weiter, daß die Aktivität der Metalle Pt, Ag und Al in einfacher Weise mit der Stärke der Polarisation des Wasserstoffs an ihnen zusammenhängt. Dadurch konnte eine lineare Beziehung zwischen dem Elektronenaustrittspotential der Metalle und ihrer relativen Aktivität für die Wasserstoffrekombination hergestellt werden, deren Gültigkeit außer für Pt, Ag und Al mit Hilfe der Aktivitätsbestimmungen von Bonhoeffer und der von anderen Autoren gemessenen Austrittspotentiale auch für Kupfer nachgewiesen und für Palladium wahrscheinlich gemacht werden konnte.

Damit kann die von Suhrmann vertretene Auffassung, daß die „Aktivierung“ adsorbierter Molekeln und Atome bei der heterogenen Katalyse in der elektrischen Polarisierung derselben im Kraftfeld der Phasengrenzfläche besteht, für die Rekombination des atomaren Wasserstoffs an den genannten Metallen als bestätigt angesehen werden.

Es wurde schließlich gezeigt, daß unter den hier geltenden Versuchsbedingungen die Endtemperatur des Katalysators seiner Aktivität mit guter Annäherung proportional gesetzt werden darf.

Gern benütze ich die Gelegenheit, auch an dieser Stelle meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Professor Dr. R. S u h r m a n n für mannigfache mir zuteil gewordene Unterstützung und sein stets reges Interesse an der Durchführung dieser Arbeit, welche seiner Anregung entsprang, meinen wärmsten Dank auszusprechen.

Ferner möchte ich nicht verfehlen, Herrn Dr.-Ing. H. S e e k a m p für die bereitwillige Uebernahme der Protokollführung bei den Hauptversuchen und der Zeitablesungen bei der Aufnahme der Erwärmungskurven bestens zu danken.

Literaturübersicht.

1. Hückel: Adsorption u. Kapillarkondensation, Akademische Verlagsgesellschaft, Leipzig 1928, S. 85 ff.
Debye: Handbuch der Radiologie, Bd. VI (1925) S. 597.
2. de Boer u. Custers: Z. f. physikal. Chem., B. 21 (1933) 208.
Chilton u. Rabinowitsch: Z. f. physikal. Chem., B 19 (1932) 107.
de Boer u. Teves: Z. f. Phys. 65 (1930) 489.
de Boer: Z. f. physikal. Chem. B 16 (1932) 397.
de Boer: Chemisch Weekblad 29 (1932) Nr. 3.
de Boer u. Custers: Z. f. physikal. Chem. B 25 (1934) 238.
Beutel u. Kutzelnigg: Monatsh. f. Chem. 63 (1933) 99.
3. Handb. d. Experimentalphysik (Wien-Harms), Bd. 13, Teil 2, 160.
Langmuir u. Taylor: Phys. Rev. 44 (1933) 423.
4. Suhrmann: Z. f. anorg. Chem., 203 (1931) 235.
Suhrmann: Z. f. Elektrochemie, 35 (1929) 681.
5. Suhrmann: Physikalische Zeitschrift, 30 (1929) 939.
6. Kobosew u. Anochin: Z. f. physikal. Chem., B. 13 (1931) 18.
Wolfenden: Proc. Roy. Soc. A., 110 (1926) 464.
Taylor u. Kistiakowsky: Z. f. physikal. Chem., 125 (1927) 341.
7. Becker: Phys. Rev. 28 (1926) 341; 29 (1927) 364.
Langmuir u. Kingdon: Proc. Roy. Soc. A., 107 (1925) 61.
8. Bonhoeffer: Z. f. physikal. Chem., 113 (1924) 199.
Bonhoeffer: Ergebnisse der exakten Naturwissenschaften, Bd. 6 (1927) 201.

9. Simon-Suhrmann: Lichtelektrische Zellen und ihre Anwendung: J. Springer, Berlin 1932.
10. Gudden: Lichtelektrische Erscheinungen, J. Springer, Berlin 1928, S. 26 bzw. 36.
11. Suhrmann: Z. f. Physik, 33 (1925) 63.
12. Fowler: Phys.Rev., 38 (1931) 45.
13. Lukirsky u. Prilezaev: Z. f. Physik, 49 (1928) 236.
14. Bonhoeffer: Z. f. physikal. Chem., B. 21 (1933) 225.
15. Steiner: Z. f. physikal. Chem., B. 15 (1932) 249.
Senftleben u. Riechemeier: Ann. d. Physik, 6 (1930) 105.
16. Wrede: Z. f. Instrumentenkunde, 48 (1928) 201.
17. Bischofsky u. Copeland: Journ. Am. Ch. Soc., 50 (1928), I, 1315.
18. Pietsch u. Seufferling: Z. f. Elektrochemie, 37 (1931) 655.
19. Hecht: Drudes Annalen, 14 (1904) 1008.
20. Kirchhoffs Vorlesungen über mathematische Physik, Bd. 2.
Riemann-Weber: Die partiellen Differentialgleichungen der mathematischen Physik.
21. Wartenberg u. Schultze: Z. f. physikal. Chemie, B. 6 (1929) 261.
22. Dubridge: Phys. Rev., 31 (1928) 236.
23. Thiel-Hammerschmidt: Z. f. anorg. Chem., 132 (1924) 15.
24. Pietsch: Z. f. Elektrochemie, 39 (1933) 577.
25. Gmelin: Handbuch der anorg. Chemie, 8. Aufl. (1933).
System Nr. 35: Al, Teil B.
26. Boehm u. Bonhoeffer: Z. f. physikal. Chem., 119 (1926) 385.

Lebenslauf.

Am 10. Januar 1903 wurde ich als Sohn des praktischen Arztes Dr. med. Paul C s e s c h in Breslau geboren. Ich besuchte daselbst das Gymnasium zu St. Elisabeth, das ich 1923 mit dem Zeugnis der Reife verließ. Hierauf widmete ich mich dem Studium der Chemie an der Technischen Hochschule zu Breslau, wo ich im Juli 1929 die Diplomhauptprüfung in der Fachrichtung für Chemiker ablegte.

Vorübergehend als außerplanmäßiger Praktikumsassistent am physikalisch-chemischen Institut der hiesigen Technischen Hochschule tätig, beschäftigte ich mich seither mit der Anfertigung der vorliegenden Doktorarbeit.
